This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

Chem
7208
91.5

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787-1855)
OF BOSTON

FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

SCIENCE CENTER LIBRARY

A M.

Monsieur en chef de la

Hommage de la Vi

Pantheon Allem

A Berlin

TRAITÉ PRATIQUE

DE

CHIMIE MÉTALLURGIQUE.

B1-7.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

55, quai des Grands-Augustins.

TRAITÉ PRATIQUE

DE

CHIMIE MÉTALLURGIQUE,

PAR

le Baron HANNS JÜPTNER DE JONSTORFF.

TRADUIT DE L'ALLEMAND

PAR

Ernest VLASTO,

INGÉNIEUR DES ARTS ET MANUFACTURES.

ÉDITION FRANÇAISE

revue et augmentée par l'Auteur.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1891

(Tous droits réservés.)

Chem 7208.91.5

HARVARD COLLEGE
AUG 15 1922
LIBRARY

DEGRAND FUND

PRÉFACE DU TRADUCTEUR.

Il y a près de vingt ans, au lendemain de la guerre, quand nous débutions chez MM. de Wendel, à Hayange, dans leurs merveilleuses usines métallurgiques, la mission du chimiste était loin d'être ce qu'elle est devenue depuis.

Quand on demandait au laboratoire d'une usine, même importante, de déterminer pour un minerai la teneur en fer, silice, chaux et alumine, la teneur en cendre, pour du coke, c'était à peu près tout. Les praticiens jugeaient de l'allure d'un haut fourneau uniquement par l'*aspect* des laitiers ; la fonte ou le fer étaient classés par un manœuvre, d'après leur cassure, avec une sereine ignorance de leur composition intime.

Quelques années auparavant, bien des maîtres de forges se demandaient à quoi pouvait bien servir un chimiste dans leur usine, et l'on n'entretenait un laboratoire que par vanité, comme un objet de luxe qui prouvait l'abondance des ressources et la culture scientifique des administrateurs.

L'écho des coups de canon, tirés par l'armée allemande, réveilla nos ingénieurs. On étudia avec curiosité les canons d'acier que Krupp, à Essen, avait, depuis dix ans, silencieusement préparés pour son pays. Nous en avions pris quelques-uns à Coulmier et nos camarades artilleurs se souviendront avec quelle curiosité nous examinions ensemble la nature de ce nouvel acier. La guerre finie, l'industrie métallurgique prit en France un élan remar-

quable. On étudia davantage, on se mit mieux au courant, et plus généralement, des études théoriques que les Anglais (Bell, entre autres à Middlesborough) avaient commencées, que quelques précurseurs enseignaient timidement dans nos Écoles, que d'ailleurs la vulgarisation du Bessemer rendait obligatoires. Enfin on se mit à l'œuvre : l'examen rigoureux, l'analyse d'un métal répondant à des conditions déterminées, permit de le reproduire à volonté. On fabriqua des aciers doux, malléables, durs ou extra-durs. On fit aussi bien que les Allemands, on fit mieux.

Mais nos rivaux nous avaient précédés de plusieurs années. L'enseignement théorique en Allemagne était en avance sur le nôtre : les méthodes d'analyse, les secrets que nos usines avaient trouvés à grands frais et qu'elles cachaient avec jalousie, étaient là-bas mis largement à la disposition des élèves ingénieurs par tout un peuple de chimistes savants et travailleurs.

Peu à peu ces méthodes d'analyse qui contribuèrent si puissamment au succès des Krupp, ces procédés de dosage rapide suivant pas à pas la fabrication, se répandirent en France. Dans presque toutes nos usines, des chimistes éminents, mais voués au silence, avaient retrouvé les méthodes employées à l'étranger et parfois les avaient perfectionnées ; nos élèves des Écoles, même nos professeurs ne pouvaient les connaître.

Nous avons pensé qu'il y avait un intérêt majeur pour les chimistes s'occupant de Métallurgie à connaître ce qui avait été publié en Allemagne. Parmi les Ouvrages traitant la matière d'une façon générale, résumant les innombrables et copieuses monographies auxquelles se plaisent les savants allemands, nous avons choisi le traité de Chimie métallurgique de M. le baron Hanns Jüptner de Jonstorff.

Publié en 1885, complété par de nombreuses additions que l'Auteur a bien voulu mettre à notre disposition au fur et à mesure de la traduction, cet Ouvrage présente des qualités d'ordre, de méthode, de sobriété relative qui le rendent réellement intéressant. M. Jüptner de Jonstorff, qui est autrichien et qui a passé sa laborieuse existence au service de la prospère Compagnie métallur-

gique des Alpines, en Styrie (1), a fait dans son travail un heureux mélange de la minutie allemande et de la clarté des races du Midi. Il n'ignore rien des sources allemandes dont il nous révèle la riche bibliographie, mais il n'y puise que ce qui est utile. Son livre est savant, mais il est surtout pratique.

Nous pensons que cette traduction répondra à un besoin réel, aussi bien dans les laboratoires de nos usines que dans ceux de nos grandes Écoles. Notre secrète pensée, il nous faut l'avouer, est que notre travail n'est qu'un précurseur, qu'il sera *suggestif*, c'est-à-dire qu'il inspirera à quelques-uns de nos praticiens métallurgistes, plus autorisés que le Traducteur et disposant de plus de loisirs, l'idée de faire sur le même plan et dans le même esprit quelque Traité absolument français.

ERNEST VLASTO.

---

(1) La Société Minière et Métallurgique des Alpes Autrichiennes (vulgo Alpines) s'est constituée en 1881 (et complétée en 1882) par l'absorption de dix des plus importantes usines de l'Autriche occidentale.

Au moment de la fondation, l'actif social se décomposait comme suit :

Actif immobilier.

Gisements métalliques d'Eisenerz et Hüttenberg;
159,536 hectares de forêts;
Charbonnages de Seegraben, Wartberg, Fonhsdorf, Koeflach, Untergraden, Liescha;
Dix grandes aciéries ou fonderies : Société Métallurgique de Hüttenberg, Société Minière Vordernberg-Koeflach, Société Métallurgique de Styrie, Société Métallurgique de Saint-Egydy et Kindberg, Ateliers de construction de Gratz, Aciéries d'Eibiswald et Krumbach, Société de Neuberg-Mariazell, Société des Usines d'Innerberg, Établissements du Chevalier de Fridau, Fabrique de machines et Fonderie de fer d'Andritz-Gratz.

Actif mobilier.

31 hauts fourneaux; 8 convertisseurs Bessemer; 7 fours Martin; 25 fours à coupole; 69 fours à puddler; 10 convertisseurs; 47 fours pour laminoirs; 108 fours à creuset et fours Siemens; 58 pilons à vapeur; 99 pilons à eau, etc., etc.

PRÉFACE DE L'AUTEUR.

Ce livre est sorti d'une Forge et s'adresse à ceux qui s'occupent de Métallurgie : son but est bien différent de celui que visent la plupart des Traités d'Analyse chimique.

Nous n'avons pas voulu seulement guider le débutant dans le laboratoire d'une usine. Le maître de forges, qui ne peut pas se livrer à des recherches de laboratoire, — qui ne doit même pas se livrer lui-même à ces recherches, de par les justes et sages principes de la division du travail, — le maître de forges apprendra ici quelles questions il faut poser au laboratoire, de quelle façon on doit les poser, comment il peut interpréter les réponses et surtout comment il les faut critiquer, dans les limites imposées à quiconque n'est pas soi-même chimiste.

Il fallait donc élargir le cadre de l'Ouvrage et, en présence des nombreux problèmes qui s'imposaient, s'occuper en dehors de la Métallurgie proprement dite, des questions suivantes : produits réfractaires, lits de fusion, effet utile des chauffages, bilans des hauts fourneaux, etc. Tout en donnant plus d'ampleur qu'il est d'usage à certaines questions spéciales, — analyse des gaz, détermination de la valeur calorifique des combustibles, — il fallait aussi faire un choix parmi les méthodes ; indiquer celles qui, essayées presque toujours par l'Auteur lui-même, assuraient le maximum de précision, de simplicité et de rapidité ; prendre quelques analyses types, les choisir parmi les plus fondamentales et, grâce à leur développement, abréger la description des analyses qui en dérivaient, telle a été la méthode suivie.

Le second but que l'on s'est proposé a été la discussion, la recherche des causes d'erreur dans les analyses, la manière de les éviter, surtout par les précautions à observer dans les prises d'essais.

On a peu conservé des anciennes méthodes de docimasie : celle de Berthier pour déterminer l'effet calorifique des combustibles est la seule qui ait trouvé grâce, malgré ou plutôt à cause de sa popularité. Elle est tellement répandue qu'il a fallu brièvement en parler.

Maintenant que l'esprit et le but de ce livre sont indiqués, il me reste à remercier vivement tous ceux qui m'ont aidé à le faire venir à bien. En tête, je place mon ami le professeur F. Schwackhœfer, qui a bien voulu me communiquer ses études et s'est si obligeamment chargé de la disposition d'une partie des gravures. Merci aussi à l'éditeur qui n'a rien négligé pour cette belle publication.

En terminant, je prie mes collègues en Métallurgie de m'aider fraternellement à corriger et à perfectionner ce travail. Je le livre au public avec le désir d'apporter ma part modeste au développement de nos industries du fer, de l'acier et du charbon. Pour mes camarades, je crie notre joyeux : *Glückauf!* (1).

L'AUTEUR.

(1) Dans tous les pays de langue allemande, deux mineurs ou métallurgistes ne se quittent jamais sans se saluer du *Glückauf!* professionnel, presque maçonnique, qui signifie : heureuse chance! Ce cri retentit dans les sombres galeries des mines profondes avec une certaine mélancolie qui rappelle le : à Dieu va! de nos marins.

(*Note du Traducteur.*)

TRAITÉ PRATIQUE

DE

CHIMIE MÉTALLURGIQUE.

INTRODUCTION.

DEGRÉ D'EXACTITUDE DE L'ANALYSE CHIMIQUE.

Plus l'homme veut être exact, plus il se trompe. Nul n'a plus souvent l'occasion de reconnaître la vérité de cet axiome que le chercheur, qu'il ait nom astronome, physicien ou chimiste. Il le reconnaîtra encore mieux si du calcul il passe à la pratique et s'il veut déterminer exactement des grandeurs, c'est-à-dire *mesurer*.

Or, l'Analyse chimique quantitative ne poursuit pas un autre but que *la mesure,* quand elle s'impose la tâche de déterminer en poids les éléments constitutifs d'un corps.

La mesure du temps, celle des longueurs, celle des angles, sont, comme chacun sait, entachées d'erreur, et personne ne s'en étonne tellement c'est vérité admise. Quelque soin qu'on mette à ces opérations, pourtant si simples, on ne peut éviter les erreurs : ne devrait-il pas sembler tout naturel d'admettre également des erreurs dans l'Analyse chimique? Bien autrement compliquées que les mesures précédentes sont les diverses opérations qui se succèdent et bien autrement grandes les sources d'erreur!

Dans ces derniers temps, l'attention des chimistes a été particulièrement appelée sur les divergences de chiffres dans les résul-

tats obtenus par des analystes divers. On a fait des efforts dans toutes les branches de l'Analyse chimique pour réduire à sa plus petite expression ces différences dans les résultats. On s'est également efforcé de mettre de l'unité dans les méthodes de recherche et de les faire adopter universellement. L'auteur de ce livre a consacré plusieurs des années qui viennent de s'écouler à la réalisation du programme suivant : reconnaître les raisons de la différence des résultats obtenus dans les analyses, et s'efforcer d'amener la suppression de ces causes d'erreurs. Les pages suivantes n'ont pas d'autre but que de servir de guide pour arriver à ce *desideratum*.

Dans la plupart des opérations de mesure, on peut fixer la grandeur des erreurs d'approximation ; au contraire, dans l'Analyse chimique, sauf des cas tout exceptionnels, on n'a pas cherché à déterminer à fond cette approximation, les rapports étant dans ce présent cas beaucoup moins simples.

Une entente plus précise sur les causes des erreurs d'analyse, — comme nous chercherons à l'obtenir dans les pages qui suivent, — n'est pas désirable seulement pour le chimiste praticien. Toute personne qui doit tirer des conclusions d'une analyse exécutée, ou qui doit comparer ou juger des résultats d'analyses sérieuses, aura intérêt à se rallier à cette entente (1).

Les erreurs qui peuvent entacher une analyse proviennent toutes :

1° De l'erreur des instruments employés) balances, instruments de mesure);

2° De l'erreur des méthodes d'analyse ;

3° Des erreurs d'opérations ;

4° Des erreurs personnelles de l'opérateur.

Tout en nous réservant de consacrer des articles spéciaux à ces différentes sources d'erreurs, nous allons brièvement passer en revue ce qui, dans ces quatre catégories, nous paraît le plus utile pour faire comprendre notre pensée.

Erreur des instruments. — Dans cet ordre d'idées, citons comme exemple la non-concordance des vases gradués. Il n'est pas

(1) Est-il besoin d'ajouter qu'il y aura avantage à laisser le chimiste déterminer lui-même les sources d'erreur.

rare que des vases jaugés, journellement employés, des pipettes, des burettes, ne soient pas d'accord : on conçoit combien d'erreurs peuvent résulter de ces différences. Il est évident qu'il importe de mettre d'accord les appareils de mesure pour éliminer, dans la mesure du possible, des erreurs certaines. Cela ne serait cependant pas suffisant. Supposons que les appareils de mesure soient bien exactement comparables entre eux (ce qui ne peut avoir rigoureusement lieu qu'à la même température), et que nous ayons préparé une liqueur titrée dont 100^{cc} à 12° C. correspondent exactement à 1^{gr} d'un corps donné. Dans l'intervalle, au moment d'opérer le titrage, la température s'élève à 19° C. Il est évident qu'une dilatation du vase gradué s'ensuivra, et si nous comparons la dilatation de la liqueur titrée à la dilatation de l'eau, nous aurons, d'après Rosetti, le rapport suivant : un volume d'eau qui, à 12° C., représente 1,000451, à 19° sera représenté par 1,001542. Nous aurons donc, à cette température supérieure de 19°, pour 1^{gr} du corps cherché, un volume de liqueur titrée représenté par :

$$\frac{100 \times 1.001542}{1,000451} = 100^{cc},109.$$

Si donc nous ne tenons pas compte de l'influence de la température, l'erreur commise sera d'environ 0,11 pour 100. Cette erreur n'est pas négligeable quand il s'agit de la détermination d'un corps prédominant comme, par exemple, l'argent, dans les alliages d'argent, ou le fer, dans un minerai de fer, dans de la fonte ou dans de l'acier. Avec l'accroissement de la température l'erreur s'accroît relativement vite et, dans l'exemple de liqueur titrée que nous avons pris ci-dessus, si l'on pousse la température jusqu'à 24° C., l'erreur commise peut atteindre 0,218 pour 100.

Pareille erreur résulte du degré de sensibilité de la balance, de son inexactitude, de l'inexactitude des poids, ou de la température inégale des différentes parties de la balance. Ajoutons que les poids des corps, sauf dans les recherches de précision et de science pure, ne sont pas ramenés au poids réel dans le vide.

Erreur des méthodes d'analyse. — Ces sortes d'erreurs sont particulièrement à signaler, car elles sont fréquentes et difficiles à éviter. Elles résultent de mille causes : les réactions ne sont pas

aussi simples qu'on l'admet; les précipités ne se produisent pas aussi complètement qu'on le suppose, ils entraînent avec eux d'autres corps, ils ne sont pas absolument insolubles dans les liqueurs sur lesquelles on opère, etc., etc.

Prenons comme exemple une méthode simple et où le contrôle soit aisé. Dans les essais de manganèse (méthode Volhard), on laisse en contact la solution à essayer — qui contient le fer, à l'état d'oxyde — en présence d'oxyde de zinc, jusqu'à ce que tout le fer précipite à l'état d'oxyde : un léger excès d'oxyde de zinc est inévitable. On amène la solution à une masse déterminée, 1^{lit} par exemple, on filtre et l'on titre le manganèse dans une partie aliquote du liquide filtré. Supposons qu'on ait pris 4^{gr} de fonte manganésifère, qui peuvent contenir 90 pour 100 de fer, lequel est presque tout entier précipité avec l'oxyde de zinc. Il y a donc un précipité, en poids, de $6^{gr},88$, lesquels représentent un volume de $1^{cc},75$. Quand on a rempli la fiole jaugée à 1^{lit} jusqu'au trait de jauge, le manganèse en solution n'occupe pas un volume exact de 1000^{cc}, mais seulement de $998^{cc},25$. Si donc on prélève 10^{cc} de cette liqueur pour titrer le manganèse, on compte 0,175 pour 100 de manganèse en trop.

Nous aurons occasion en décrivant la méthode elle-même d'entrer dans plus de détails à ce sujet.

Erreurs d'opérations. — Ces erreurs sont de toute nature. Pour en donner seulement une idée, ne sait-on pas qu'il est impossible de retenir complètement sur un filtre un précipité quelconque, qu'il est à peu près impossible de laver ce précipité à fond, etc. ? De même deux filtres du même papier et de même grandeur ne donnent jamais deux poids de cendres absolument égaux, encore moins obtient-on des résultats identiques sur la balance avec un filtre taré.

On doit aussi comprendre sous la désignation d'erreurs d'opérations celles qui résultent de la solubilité des vases sous l'influence des réactifs, voire même sous celle de l'eau (1). Ainsi R. Cowper, ayant laissé 100^{cc} des réactifs ci-dessous dans des vases en verre

(1) *Journal Chemical Society*, 1882, p. 254.

chauffés pendant six jours à 100° C., a obtenu les résultats suivants :

Réactifs.	*Quantité de verre dissous dans 100cc.*		
	gr	gr	
Eau	0,0080	0,0100	
Solution d'hydrogène sulfuré	0,0125	0,0087	
Sulfhydrate d'ammoniaque étendu, provenant d'une solution d'ammoniaque à 0,982 de densité	0,0496	0,0525	0,0512
Sulfhydrate d'ammoniaque concentré, provenant d'une solution d'ammoniaque à 0,88 de densité	0,0340	0,0472	
Ammoniaque en solution (de densité 0,982)	0,0258	0,0425	
Ammoniaque en solution concentrée (de densité 0,88)	0,0075	0,0077	

Erreurs personnelles. — Les erreurs personnelles de l'opérateur jouent un rôle qui n'est pas à négliger. Elles dépendent pour une part de l'adresse manuelle de l'opérateur et pour une autre part de toute une série de circonstances, comme, par exemple, de la susceptibilité différente de la vue pour discerner les couleurs, de la manière différente d'examiner un objet, etc. (1).

En supposant une habileté de manipulation normale, l'exactitude des résultats analytiques provient en première ligne de la méthode employée. Des analyses ne sont comparables, c'est-à-dire qu'on ne peut en tirer des conclusions, que lorsqu'elles ont été le résultat de méthodes identiques, ou tout au moins quand on connaît par quelles méthodes elles ont été obtenues.

Théoriquement, de deux méthodes justes, celle qui donne les résultats les plus exacts est celle qui exige un nombre moindre d'opérations, quand bien même ces opérations seraient accompagnées d'erreurs, ce qui est inévitable.

Les erreurs sont en général plus grandes en valeur *absolue,* quand la matière à doser est dominante, ou de pourcentage élevé; au contraire, ces erreurs sont en ce cas moindres en valeur

(1) La vérité nous oblige à dire que beaucoup de fautes tiennent aussi aux erreurs de calcul et nos chiffres de poids atomiques sont souvent affectés d'erreurs qui atteignent quelquefois plusieurs unités pour cent.

relative. Il en est de même pour des différences de résultats obtenus par des analystes différents qui emploient les mêmes méthodes. La moyenne des erreurs, dans de certaines limites, diminue avec le nombre des essais.

Les erreurs dont nous parlons peuvent être réduites par des précautions spéciales, par l'application de corrections, etc. Ces erreurs peuvent même être complètement éliminées si l'on y applique la rigueur des recherches scientifiques. Nombre de recherches industrielles délicates exigent des précautions extraordinaires : par exemple, les essais sur des points différents d'un lingot d'acier, particulièrement d'acier doux, pour reconnaître et pour constater des différences de composition. Ce n'est qu'en s'assujettissant à ces précautions qu'on peut obtenir des résultats utiles.

Quant aux travaux de haute précision, le chimiste industriel a rarement l'occasion de les exécuter. Il lui manque, sauf de rares exceptions, deux éléments indispensables : le temps et une installation appropriée. Dans la plupart des cas, il suffit de prendre les précautions habituelles; le degré d'exactitude nécessaire est par là même atteint jusque dans les cas les plus délicats de la pratique journalière. Il y a même plus, quand les analyses sont destinées au contrôle de l'exploitation courante, on peut se contenter d'un degré de précision moindre, à la condition que la rapidité des résultats obtenus puisse atteindre celle de la fabrication. Cela posé, on voit que pour *raisonner* une analyse, il convient de connaître à quoi elle est destinée. Pour déterminer la grandeur des erreurs d'analyse, il a été fait diverses recherches; nous allons en énumérer quelques-unes à titre d'exemple.

F. E. Bachmann, chimiste de la *Saint-Louis ore and steel Company*, à Washington, au congrès tenu en février 1882 par le *American Institute of Miming Engineers,* fit un exposé, dans lequel il compare les teneurs en phosphore obtenues par divers analystes sur un seul et même échantillon de fonte. Les chiffres obtenus variaient entre ces deux limites : 0,096 et 0,165 pour 100. Chez un seul et même opérateur, employant la même méthode, les résultats varient de 0,096 jusqu'à 0,1106. Chez un autre, la variation oscille entre 0,109 et 0,151 pour 100. Le même Institut des Ingénieurs des Mines fit répartir des échantillons d'un même acier

entre différents chimistes pour la détermination du manganèse. On obtint les résultats suivants :

Désignation du chimiste.	Manganèse trouvé.	Essai par :
A.....	0,434.....	Acétate de soude et brome.
A.....	0,140.....	» »
A.....	0,610.....	» »
B.....	0,613.....	» »
B.....	0,580.....	» »
B.....	0,330.....	Acide nitrique et chlorate de potasse.
C.....	0,324.....	Méthode pas indiquée.
D.....	0,451.....	» »
D.....	0,453.....	» »
E.....	0,303.....	Acétate (avec modification).
F.....	0,391.....	»
F.....	0,385.....	Acide nitrique et chlorate de potasse.
G.....	0,406.....	Acétate (avec modification).
G.....	0,408.....	» »
H.....	0,351.....	» d'ammoniaque et brome.
H.....	0,380.....	» » »
I.....	0,562.....	Acétate de soude et brome.
I.....	0,619.....	» »
J.....	0,439.....	» »
J.....	0,374.....	» »
J.....	0,313.....	Les deux résidus précédents, dissous et essayés à nouveau avec de l'acide nitrique et du chlorate de potasse.
J.....	0,333.....	
J.....	0,356.....	Acide nitrique et chlorate de potasse.
J.....	0,333.....	» »

Au congrès de Cincinnati du même Institut des Ingénieurs des Mines, G. C. Stone donna lecture des résultats suivants obtenus par divers chimistes pour le manganèse contenu dans 100 parties d'un même spiegeleisen :

13,03	13,26	13,72	13,10	13,10	13,75	13,69
14,08	14,02	14,02	13,68	13,65	13,33	14,76
15,04	13,68	13,53	13,68	13,13	13,63	13,36
13,40	13,21	13,02	13,13	13,21	13,05	

Le Tableau ci-dessous donne encore un exemple des différences

obtenues par divers chimistes d'Europe dans des analyses parallèles pour la recherche des mêmes éléments :

	CORPS DOSÉS.					
	Carbone	Silicium	Soufre	Phosphore	Manganèse	Cuivre.
I.....	0,113	0,014	0,026	0,030	0,180	0,163
	0,137	0,021	0,056	0,042	0,213	0,087
II.....	0,120	0,009	»	0,041	0,228	0,160
	0,168	0,017	»	0,026	0,189	0,081
III....	»	1,320	»	»	3,030	»
	»	1,307	»	»	3,295	»
IV....	0,310	0,050	0,043	0,050	0,230	»
	0,234	0,016	0,031	0,115	0,106	»
	0,222	0,0387	»	0,061	0,134	»
V.....	0,230	0,060	0,010	0,030	0,220	»
	0,125	0,025	0,012	0,050	0,054	»
	0,248	0,0243	»	0,043	0,155	»
VI....	0,231	0,0551	0,0149	0,0194	0,2634	0,124
	0,220	0,070	0,014	0,043	0,223	0,180
VII...	1,008	0,109	»	»	0,809	»
	0,940	0,103	»	»	0,104	»

Les chiffres contenus dans les colonnes IV et V ont été obtenus en observant toutes les précautions possibles, et ont été affectés de toutes les corrections nécessaires.

Des essais de phosphore ont donné à trois analystes les chiffres : 0,063, 0,09 et 0,048 pour 100. Des essais de manganèse, faits par quatre chimistes appliquant la même méthode, ont donné les résultats suivants : 0,155, 0,256, 0,270 et 0,406 pour 100. Chacun de ces chiffres peut être considéré comme une moyenne parfaitement acceptable de la valeur réelle.

Ces exemples doivent suffire. Et malgré tout, le chimiste ne doit pas se lasser de donner à son travail le plus grand soin possible. Il doit s'efforcer d'obtenir la plus grande somme d'exactitude et ne pas oublier que sans précision, sans science, peut-être même devrions-nous dire, sans *recherche de la petite bête* (1), il ne peut pas exister de véritable analyste (2).

(1) L'auteur dit « sans *pédanterie.* » (*Note du Traducteur.*)

(2) L'auteur attire l'attention sur le fait suivant : un essai fait par un labora-

Devons-nous conclure que l'analyse n'est pas en état de nous donner des résultats utiles? Certainement non. Dans la plupart des cas, les résultats sont suffisants. Cela est d'autant plus exact que si les résultats obtenus par un seul chimiste sont toujours comparables, les résultats obtenus par différents chimistes sont eux-mêmes, dans la plupart des cas de la pratique, assez approchés pour qu'on puisse les comparer entre eux sans difficulté.

En Allemagne, on a la mauvaise habitude d'employer, à titre provisoire, dans les laboratoires de forges, de jeunes chimistes non formés, lesquels attendent là l'occasion de trouver une position stable comme ingénieurs de hauts fourneaux ou d'aciéries. Une faute que l'on commet aussi souvent, c'est d'accoler à toute forge, quelque petite qu'elle soit, un laboratoire métallurgique. Il serait préférable de centraliser davantage et de faire, comme en Angleterre, ou en Autriche, aux usines du grand-duc Albrecht, un laboratoire commun pour plusieurs forges. On réalise ainsi une économie sérieuse, car l'entretien d'un laboratoire unique, répondant à tous les besoins, coûte beaucoup moins que celui de plusieurs petits laboratoires. On obtient surtout un résultat plus important, qui est d'avoir un travail beaucoup plus précis.

Toutefois quand, par suite de leur situation excentrique, certaines forges isolées ne peuvent pas être mises en rapport rapide avec le laboratoire central, il convient de leur attribuer une sorte de petit laboratoire de contrôle : on peut ainsi arriver à surveiller l'exploitation de l'usine sans trop de frais.

En terminant, nous devons faire remarquer que souvent les différences des résultats produits par différents chimistes sont parfaitement fondées et tout à fait légitimes. Si, par hasard, la prise d'échantillon n'a pas été faite avec assez de soin, il est évident qu'il doit exister des différences dans les résultats d'essais faits sur des parties isolées de la matière à analyser. Par exemple, dans la fonte grise, les parties graphitoïdes donneront des copeaux plus

---

toire fut contesté; il fut convenu que le même essai serait recommencé par deux chimistes n'ayant aucun rapport entre eux. A la suite d'une nouvelle réclamation, on recommença l'analyse, et les trois résultats obtenus furent tous les mêmes! Évidemment, on avait espéré obtenir des résultats non concordants et confondre les chimistes.

fins que les parties métalliques. Naturellement, les premiers iront tout au fond du flacon, où l'on aura placé la prise d'essai, et naturellement encore on obtiendra dans l'essai des différences, surtout pour le carbone, suivant que l'on puisera à la surface ou au fond du flacon. Il n'y a qu'un remède, c'est de ne prendre que juste la quantité de matière nécessaire pour déterminer le carbone, si l'on veut déterminer ce carbone avec exactitude.

Quand les échantillons de métal sont plus ou moins rouillés, on est obligé, pour la prise d'essai, d'employer des limes usagées, ou des fraises grasses; ou encore on se servira comme enveloppe de papier rugueux ou filamenteux : il est incontestable que tout cet outillage aura une influence sur les résultats de l'analyse. Ce qu'il y a de mieux à faire dans ce cas, qui arrive, du reste, assez rarement, c'est de renvoyer l'échantillon pour le faire nettoyer à nouveau.

Souvent un triage bien fait permet de se tirer d'affaire. Ainsi, l'auteur reçut une fois de la limaille d'acier enveloppée dans du mauvais papier et mêlée de débris de ce papier. Plusieurs essais donnèrent des résultats de carbone variant de 0,3 à 0,8 pour 100, ce qui, par parenthèse, montre quelle est l'importance des erreurs pouvant résulter du fait de l'enveloppe. Un triage soigneux, au moyen d'un aimant donna, sur deux essais, 0,267 et 0,271 pour 100 de carbone.

Nous nous sommes appliqué, dans ce qui suit, à indiquer des moyens d'opérer et des méthodes qui puissent faire éviter les erreurs où l'on tombe d'ordinaire, ou, tout au moins, les réduire. Nous tenons cependant à bien faire comprendre que nous n'espérons pas que les précautions que nous avons indiquées seront applicables toujours et dans tous les cas. L'emploi de ces précautions sera utile surtout dans des cas bien déterminés, mais la connaissance que nous en donnerons permettra de toujours raisonner ce que l'on fera, indiquera les sources d'erreur à craindre dans les analyses et déterminera la grandeur de l'erreur à laquelle il faudra se résigner.

PREMIÈRE PARTIE.

APPAREILS ET OPÉRATIONS.

PREMIÈRE PARTIE

APPAREILS ET OPÉRATIONS.

(Pour faciliter les recherches, les différents articles ci-dessous sont rangés par ordre alphabétique.)

Attaque par voie sèche.

Souvent, pour dissoudre un corps, il est nécessaire de préparer son attaque par un traitement par la voie sèche; tel est le cas de la silice à son état pur (silex), des scories, etc. On opère par une fusion avec un fondant. Le corps à attaquer réduit en poudre fine, est mélangé avec une quantité de trois à cinq fois son poids de fondant. Ce fondant est lui-même composé d'un mélange à équivalents égaux de carbonates purs et secs, de soude et de potasse Na^2CO^3 et K^2CO^3. Ce mélange est effectué au moyen d'un fil de platine de $1^{mm},5$ de diamètre aplati à l'une de ses extrémités. On porte au rouge clair la température du mélange et on la maintient jusqu'à ce que la matière fondue paraisse limpide. On laisse refroidir le creuset, puis, après l'avoir placé dans un verre de Bohême, on le recouvre avec l'acide qui doit servir à la dissolution. Le vase en verre doit être assez grand pour que le creuset y soit à l'aise et puisse y être couché. Après un peu de temps, par une inclinaison lente du vase, on change la position du creuset, et l'on continue ces mouvements jusqu'à ce que toute la matière soit dissoute. On retire le creuset avec une pincette (en platine) et au moyen de la pissette à eau (distillée) on lave méthodiquement le creuset et enfin les bouts mêmes de la pincette.

[Nous avons souvent vu préférer un autre procédé, qui a l'avantage de ne pas introduire de matière charbonneuse qui s'attache, quoi qu'on fasse,

aux parois extérieures du creuset. On verse l'acide dans le creuset même, lequel est déposé sur une soucoupe. Après un certain temps, on vide le creuset en imprimant un petit mouvement de rotation dans le verre de Bohême. On recommence jusqu'à ce que la matière vitrifiée soit toute dissoute et l'on termine par un lavage à l'eau distillée. En procédant avec soin pour qu'aucune gouttelette ne glisse à l'extérieur du creuset, cette méthode nous semble préférable.]

Quand on opère l'attaque par oxydation, on mélange la matière finement pulvérisée avec trois, quatre ou cinq fois sa masse d'une composition à équivalents égaux de nitrates alcalins ou de chlorates et de carbonates ou d'hydrates alcalins. Après mélange intime, on chauffe au rouge jaune pendant au moins une heure. Le creuset refroidi est chauffé dans de l'eau jusqu'à ce qu'il soit débarrassé de toute scorie. Le toutest mis sur un filtre et lavé jusqu'à épuisement avec de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, nitrique ou d'eau régale. D'après la composition du flux oxydant, on voit que les liqueurs contiennent aussi bien des sels de soude que des sels de potasse.

L'attaque par réduction exige un chauffage d'au moins une heure au rouge clair. La matière à essayer est mélangée intimement avec le flux à réduction, le creuset après refroidissement est chauffé avec de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique (ici l'on tiendra compte des vapeurs produites qui envahissent le laboratoire). Comme flux réducteur on se servira avantageusement d'un mélange à équivalents égaux de cyanure de potassium CyK et de soude NaOH.

Si l'on doit doser les alcalis, la matière, toujours finement pulvérisée, sera chauffée pendant deux heures au rouge orangé. Le flux employé sera de six fois la masse traitée et consistera en baryte caustique pulvérisée. On ira même jusqu'à vitrification de la masse. On pourra aussi, à plusieurs reprises, traiter et évaporer la matière à essayer dans un creuset en platine avec de l'acide fluorhydrique : tous les silicates se transformeront en fluorure de silicium.

Bain de sable. *Voir* Évaporation *et* Hotte de chimiste.

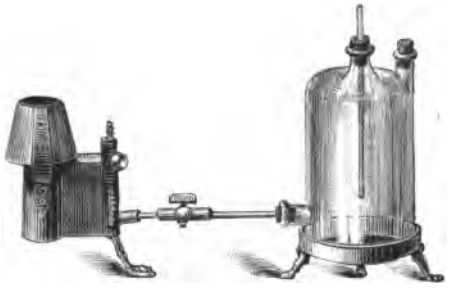
Bain-marie. *Voir* Évaporation *et* Hotte de chimiste.

Brûleurs et appareils de chauffage.

Suivant leur construction, on nomme les appareils servant à chauffer *brûleurs* ou *fourneaux,* puis il faut encore distinguer s'il y a ou non une soufflerie.

Brûleurs pour combustibles fluides. — Dans bien des cas, une simple lampe à alcool en verre suffit, avec ou sans tubulure, pour introduire l'alcool. Les lampes qui permettent de régler la flamme à l'aide d'une vis faisant mouvoir la mèche sont

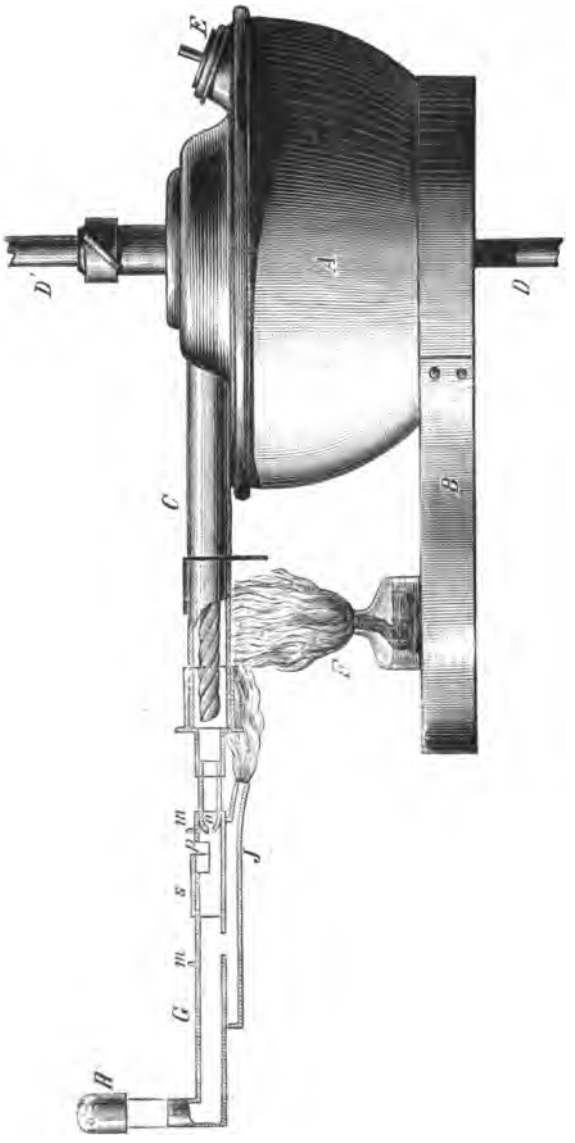
Fig. 1.



encore meilleures. Comme les lampes à alcool en verre, surtout lorsqu'elles brûlent sous des toiles métalliques, des bains de sable, etc., éclatent facilement par suite du rayonnement de la chaleur, on fait bien de les recouvrir d'un morceau annulaire de carton amiante qui les préserve de la chaleur rayonnante. Pour obtenir une plus haute température, on emploie des lampes à double courant d'air (lampe de Berzélius). Souvent elles ont un réservoir à alcool annulaire dans le milieu duquel se trouve le porte-mèche. Ce dernier consiste en un double cylindre, qui communique avec le réservoir à alcool par un tube débouchant à la partie inférieure de ce réservoir. Un pignon avec une tige à engrenage permet de lever ou d'abaisser la mèche; une cheminée métallurgique, qui ne doit pas être trop étroite, préserve la flamme des courants et facilite l'arrivée de l'air. La communication entre le réservoir à alcool et le porte-mèche ne doit se faire que par un tube qui réunit leurs parties inférieures, sans quoi, lorsque la lampe a brûlé pendant quelque temps et qu'il s'est mélangé de l'air à la vapeur

d'alcool dans le réservoir, le mélange explosif s'allumerait et l'alcool

Fig. 2.

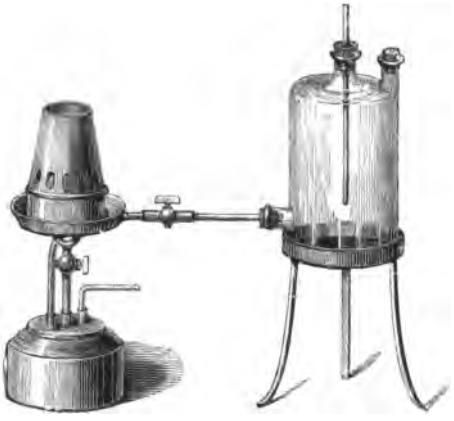


enflammé serait projeté au loin tout à l'entour. Le type à préférer

est celui dans lequel le réservoir à alcool est plus éloigné de la flamme et, par conséquent, ne risque pas de s'échauffer et où toute la lampe peut se déplacer sur un support muni d'anneaux mobiles, etc. Pour permettre de renouveler l'alcool sans être obligé d'éteindre d'abord la lampe, H. Sainte-Claire Deville a encore éloigné davantage du porte-mèche le réservoir à alcool consistant en un flacon de Mariotte (*fig.* 1).

Pour obtenir de hautes températures, on se sert avec avantage

Fig. 3.



de la lampe dessinée (*fig.* 2). Le vase métallique *A*, mobile sur le support *B*, et pouvant se fermer à l'aide d'un bouchon à vis *E* muni d'une fermeture à ressort, reçoit le liquide combustible, ligroïne ou benzine. Dans le tuyau *C* il y a une mèche d'asbeste qui va jusqu'au fond du vase *A*. Si l'on chauffe *C*, le liquide combustible est vaporisé et ses vapeurs sortent par une mince et unique ouverture *o*, pratiquée à l'extrémité du tube *C* et arrivent dans le tube *G* fixé au précédent et muni d'un obturateur *s* qui règle l'arrivée de l'air. Une branche *J* de ce tube conduit une partie de la vapeur en arrière, où elle s'enflamme et sert à chauffer le tube *C*. Mais la masse principale des vapeurs s'écoule par l'extrémité de *G* courbée vers le haut où on l'allume. De cette façon on obtient une flamme en pointe qui peut très bien être employée pour incinérer et calciner dans des creusets de platine. Si l'on place sur *G* un

ajutage *H* percé d'une série de trous, on obtient une flamme en couronne que l'on peut employer pour les ébullitions, les évaporations, etc.

Pour obtenir de très hautes températures, on peut utilement employer la lampe à essence de térébenthine (*fig.* 3), construite par H. Sainte-Claire Deville. Du flacon de Mariotte, l'essence de térébenthine va, par un tube communiquant au récipient qui est rempli de combustible, jusqu'à un niveau constant. Elle est vaporisée par la chaleur de l'appareil et passe par de petits trous dans l'espace à combustion, après s'être mêlée à l'air amené par deux tubulures. On peut modifier la flamme par les ajutages particuliers. Pour éviter que l'appareil ne devienne par trop chaud, la boîte est entourée d'une gouttière qu'on remplit d'eau. La température obtenue suffit pour fondre l'aluminium.

Brûleurs pour combustibles gazeux. — En première ligne, il faut citer le brûleur de Bunsen ; il est si universellement connu que toute description semble superflue. Conseillons cependant de ne choisir que les types qui permettent de régler aussi bien l'accès de l'air que celui du gaz.

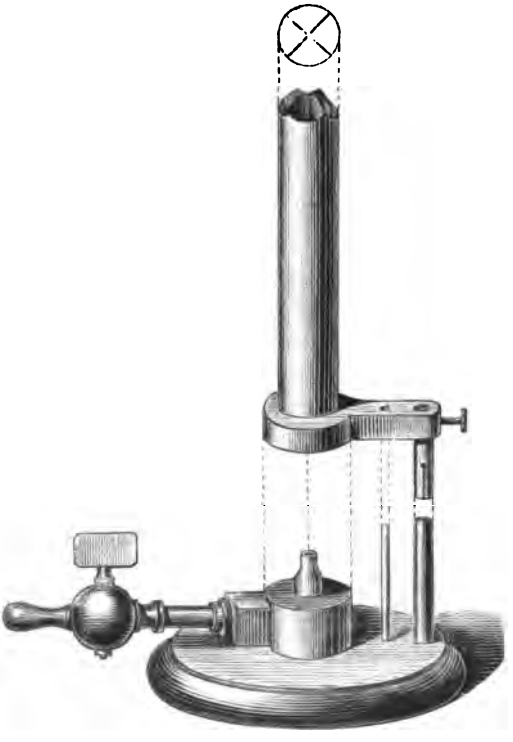
Pour obtenir de plus hautes températures, on réunit en une lampe, trois brûleurs Bunsen, cinq ou davantage. La construction (*fig.* 4) donnée par Terquem est très recommandable, surtout pour l'air carboné.

Le tube brûleur est mobile verticalement sur deux guides; il est disposé de façon à ce qu'il y ait, par en bas, le plus grand accès d'air possible. A l'extrémité supérieure du tube brûleur est adaptée une croix formée de petites feuilles de métal placées verticalement. Cette croix coupe la flamme à sa base. Pour employer l'appareil, on descend le tube brûleur jusque sur la pièce où arrive le gaz, on allume et l'on élève le tube jusqu'à ce qu'on voie à la base de la flamme quatre petits cônes d'un vert bleuâtre. Sans cette précaution la flamme diminuerait bientôt. La chaleur des flammes est dans toutes leurs parties également élevée, à tel point qu'à chaque quartier, si l'on place un fil de cuivre de $1^{mm},5$ de diamètre, il fond en boule.

Parmi les lampes à gaz à soufflerie, celle de Herapath-Bunsen est particulièrement recommandable (*fig.* 5). Le gaz arrive latérale-

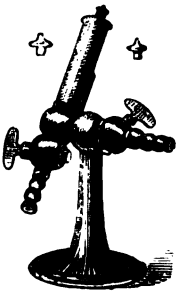
ment dans le tube brûleur, tandis que le tuyau qui amène l'air

Fig. 4.



soufflé passe au centre du tube brûleur. L'arrivée du gaz et de l'air

Fig. 5.



peut être régularisée par des robinets, et la flamme recevoir n'importe quelle inclinaison.

Comme soufflerie, on emploie soit un soufflet de forge à double effet à pédale, soit un soufflet en caoutchouc.

On a souvent proposé l'air carburé pour remplacer le gaz d'éclairage pour les laboratoires qui n'ont pas ce dernier. Nous décrivons ci-dessous quelques-uns des appareils les plus simples.

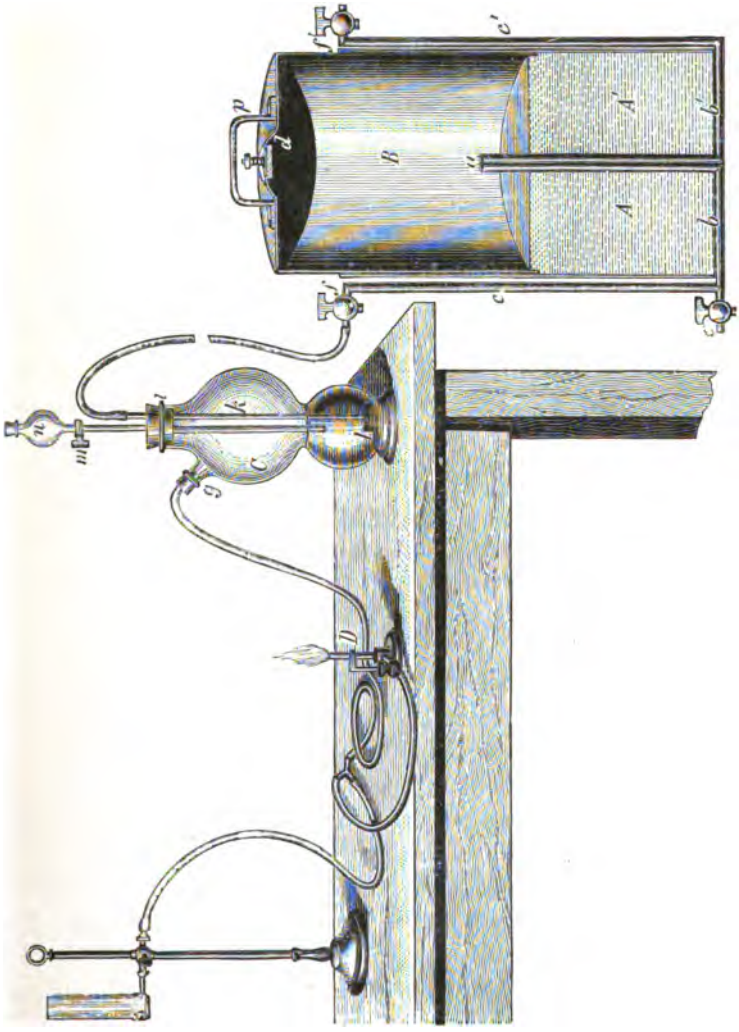
Dans l'appareil indiqué (*fig.* 6), *A* est un cylindre en tôle de fer, d'environ 1^m de hauteur et $0^m,60$ de diamètre, au centre duquel se trouve, partant du fond, le tube en tôle *a* ouvert en haut; au fond, ce tube forme un tout avec les deux tubes horizontaux *b* et *b'* et avec les tubes en tôle *c* et *c'*, reliés aux précédents, ouverts également en haut et en bas, verticaux et placés en dehors du cylindre. *B* est une cloche contenant l'air à carburer; elle est munie en haut d'une soupape *d* retenue par un ressort spiral. Au fond, le tube *b* peut se fermer par le robinet *e* et les tubes *c* et *c'* par les robinets *f* et *f'*. Le robinet inférieur *e* sert, quand on l'ouvre, à amener l'air atmosphérique et le robinet supérieur *d* à l'évacuer.

La carburation de l'air a lieu dans le vase en verre *C*, dont le col et la tubulure sont fermés par des bouchons de caoutchouc; à travers le bouchon *g* passe un tube en laiton sur lequel est fixé le caoutchouc *h* conduisant aux brûleurs *D*. Par le bouchon *i* passe un tube en laiton *k*, courbé une fois à angle droit, à l'extrémité inférieure duquel est placée une chambre *l*, ronde, en laiton, dont la circonférence est percée de nombreux petits trous. L'air arrive en minces filets dans la partie inférieure du flacon générateur de gaz *C* rempli de gazoline et se sature des hydrogènes carbonés volatils et combustibles en traversant le liquide. A travers le bouchon *i* passe encore le tube à entonnoir en verre *n*, qui peut se fermer par le robinet *m* et sert à verser la gazoline. Quand on veut mettre l'appareil en marche, on retire d'abord la cloche *B* du cylindre, on ferme tous les robinets et l'on remplit le cylindre avec assez d'eau pour que le tuyau *a* sorte d'au moins $0^m,10$ au-dessus du niveau de l'eau; on remet la cloche *B* et l'on réunit, par le robinet *f*, l'ensemble de la cloche et de la cuve, avec le flacon de dégagement du gaz *C*. La distance de *A* à *C* peut être de 8^m à 15^m. Si à ce moment on ouvre le robinet *f* et un ou plusieurs robinets de brûleurs, la cloche commence de suite à descendre, l'air comprimé traverse *C* et le gaz peut être allumé aux brûleurs.

Si cela est nécessaire, on peut charger la cloche et obtenir ainsi un plus rapide passage de gaz.

Lorsque la cloche est descendue jusqu'au fond de *A*, il faut

Fig. 6.



fermer le robinet *f* et, par contre, ouvrir le robinet *c*; la cloche est saisie par la poignée *p*, qui se trouve en haut, et remontée jusqu'à ce que sa partie inférieure reste seule couverte par l'eau.

Pour aider à la manœuvre, avec la seconde main, on ouvre en pressant un peu la soupape *d* et on la laisse se fermer aussitôt que la cloche est montée. Alors on ferme de nouveau *c*, on ouvre *f* et l'on allume de nouveau le ou les brûleurs. Le tube *e'* sert à conduire au besoin un second courant d'air à carburer dans une autre direction, mais pour cela il faut un second flacon générateur de gaz.

L'appareil, aux dimensions ci-dessus indiquées, installé à titre d'essai au laboratoire de l'Académie des Mines de Przibram, a fonctionné très bien pour des évaporations, des ébullitions de liquides, des recherches au chalumeau.

Chaque levée de la cloche alimente trois ou quatre brûleurs pendant environ une heure, et le prix d'une flamme pendant ce temps est d'environ $0^{fr},02$. Tout l'appareil, avec quatre brûleurs, les tuyaux en caoutchouc nécessaires et les robinets, revient à 150^{fr}.

De l'air carburé, préparé à l'aide de gazoline, dans la machine à gaz Excelsior, renferme, d'après Kimball (*American chemist*, 1875, VI, N° 1, p. 11; Wagner, *Jahresbericht für*, 1875, p. 1086) :

Air	70	pour 100.
Homologues du méthane	27	»
Gaz éthylène	1	»
Hydrogène	2	»
Ensemble	100	

Mais, dans cette machine, l'air gazéifié est obtenu par la vaporisation de la gazoline par la chaleur et le mélange ultérieur de la vapeur de gazoline avec l'air (Voir *Polytechnische Centralblatt*, 1874, p. 723, rapport officiel sur l'Exposition de Vienne. (Appareil de la grande industrie chimique), Vienne, 1874, p. 31). Cet appareil très pratique est construit par Th. B. Fogerty (à New-York).

Un second appareil, plus petit, a été indiqué par M. Kohn (de Prague). Il est représenté *fig.* 7 et 8. Il consiste en un cylindre en tôle *A*, une cloche à gaz *B* et un vase *C* destiné à recevoir l'éther de pétrole. Le cylindre extérieur a deux poignées *D* pour porter tout l'appareil; la cloche en a deux autres E pour pouvoir la soulever. A son pourtour, la cloche porte trois guides *l*. En *C* se trouve un tube *a*, ouvert par le bas et sur lequel est l'entonnoir *b*, qui sert à introduire la gazoline. Sous cet entonnoir se

trouve la soupape conique *d* retenue, par un ressort en spirale, au point *c*, et dont on peut régler l'adhérence à l'aide de l'écrou *e*, placé au-dessus de la spirale. Le second tube en forme de T, *f*, qui se trouve dans *C*, est également ouvert vers le bas, il s'applique en *g* à une ouverture de *C* et porte en *h* une soupape à clapet s'ouvrant contre *g*; *k* est un robinet à gaz placé sur *C* et

Fig. 7.

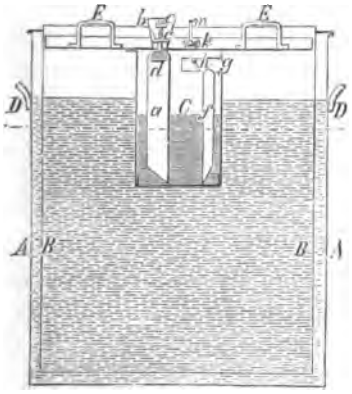
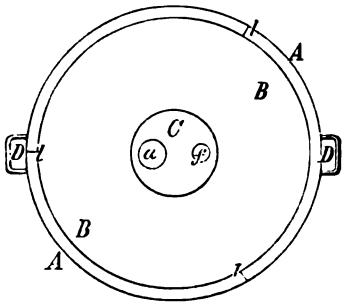


Fig. 8.



muni d'une olive *m* pour un caoutchouc; les deux extrémités de ce robinet sont munies de toile de laiton.

On met l'appareil en marche comme il suit : d'abord, on place la cloche *B* et le vase *C* encore vide dans le cylindre *A*, on ouvre le robinet *k* et l'on abaisse légèrement la soupape *d*. A ce moment, on remplit *A* d'eau jusqu'à ce que son niveau atteigne le niveau en pointillé. L'air suit le chemin *g*, *f*, *a*, *d* et sort par le robinet *k*. En abaissant la soupape *d*, on verse environ 1 litre de gazoline dans *C*, on ferme le robinet *k* et on laisse la soupape conique *d* se refermer. Si l'on soulève lentement la cloche B à l'aide des poignées *E*, il s'introduit de l'air; la pression extérieure abaissant la soupape *d*, l'air arrive sous la cloche par le chemin *d*, *a*, *h*, *g*, et, comme cet air doit traverser la gazoline, il prend déjà une partie des hydrocarbures. En abandonnant les poignées *E*, la cloche descend un peu et la pression interne ferme immédiatement les soupapes *d* et *h*, de sorte qu'on n'a aucune perte de gaz ni de liquide. Si l'on a suffisamment levé la cloche, il n'y a plus qu'à adapter un caoutchouc

à l'embouchure *m* et à ouvrir le robinet *k*; la cloche (surchargée, s'il est nécessaire) s'enfonce de nouveau, et chasse son contenu à travers *g* (ce qui applique plus énergiquement *h*) et *f*, où le liquide est renfermé jusqu'à ce que l'air, déjà une fois carburé, passe une seconde fois à travers la gazoline (il s'élève entre *a* et *f*) et, en arrière de *h* et à l'aide du robinet ouvert *k*, aille au brûleur. L'air est donc deux fois carburé dans cet appareil et donne une flamme plus chauffante et plus éclairante.

Fig. 9.

Fourneaux. — Hempel a construit un fourneau à gaz très simple (*fig.* 9), qui permet d'exécuter sur la flamme d'un seul brûleur de Bunsen toutes les opérations d'analyse.

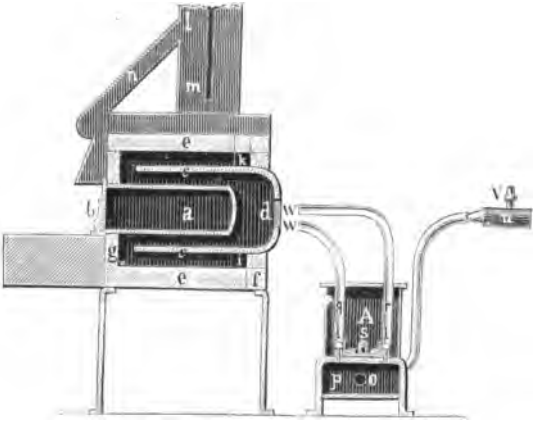
Ce fourneau consiste en deux cylindres en argile *d* et *f*, un couvercle bombé en argile *g*, une tôle de fer *e*, circulaire et percée au milieu, et une cheminée en tôle *b*. L'appareil repose sur un trépied; le petit cylindre intérieur en argile présente quelquefois des petites saillies pour recevoir le creuset. Comme lampe, on emploie un brûleur que l'on peut élever ou abaisser, car il est important que la hauteur de la flamme soit toujours exactement réglée.

Le four à moufle à gaz de Perrot, représenté *fig.* 10, permet un travail très propre : on est tout à fait indépendant du tirage, la température se laisse régler à volonté et facilement augmenter ou diminuer; le fourneau ne demande que peu de place et de réparations, il n'a pas besoin d'être tisonné, les

frais de chauffage sont faibles et l'usure des moufles insignifiante.

Le fourneau *eg*, *eg* repose sur quatre pieds, *a* est le moufle, *b* la brique de fermeture du moufle, *c* une enveloppe réfractaire autour du moufle, à la partie postérieure de laquelle, en *d*, se trouve une ouverture pour permettre l'entrée de la flamme de chauffage, qui, par *i* et *k*, va ensuite au tuyau en tôle *l* servant de cheminée.

Fig. 10.



A est un brûleur de Bunsen et *o* un tube à gaz, par lequel le gaz arrive en *p* et, de là, par d'étroites ouvertures, dans les tubes *q* et *r*; *s* est un registre pour la manœuvre des tiroirs *t* pour les ouvertures d'arrivée de l'air; le tuyau *u* conduit à un manomètre et à deux compteurs à gaz.

Pour mettre l'appareil en marche, on ouvre d'abord complètement le robinet à gaz d'arrière et suffisamment le robinet à gaz d'avant pour qu'on lise au manomètre 15^{mm} à 20^{mm} de pression; on ouvre le tiroir *t* suffisamment pour qu'il se forme une flamme bleue et l'on approche le brûleur à $0^{m},02$ ou $0^{m},03$ de l'orifice *d*, en même temps que, par le registre *m*, on régularise le courant. Après 12 minutes, le moufle est suffisamment chaud; on n'a besoin pendant le premier chauffage que de 7^{dc} de gaz, et, si le fourneau est suffisamment chaud, de 5^{dc} de gaz par heure, car on travaille à une pression moindre et l'on ferme en conséquence les robinets à gaz et à air et le registre de la cheminée. D'après la disposition des tuyaux de com-

bustion, on peut complètement éviter les parties froides dans le moufle; de même, on peut faire en sorte que les différentes parties soient chauffées à des températures différentes. Pour un chauffage

Fig. 11.

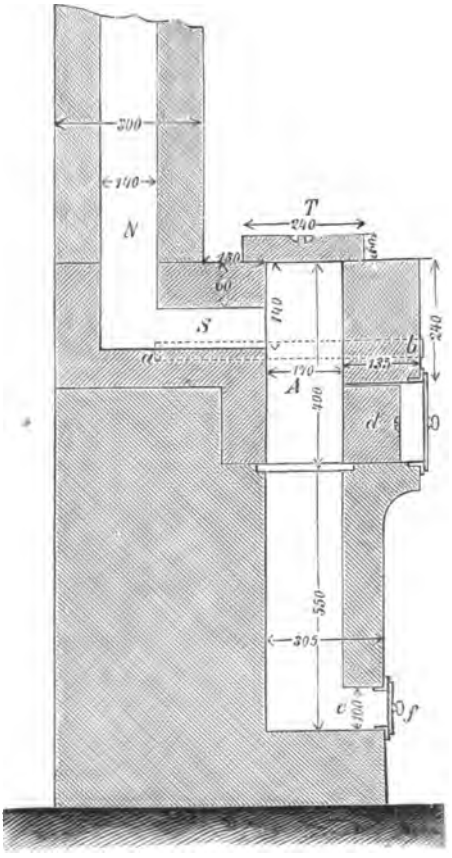
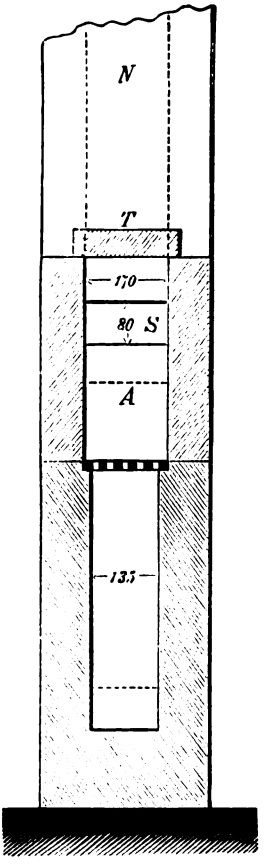


Fig. 12.



uniforme, il faut prendre soin que le manomètre indique une pression constante; le moufle doit être placé, aussi exactement que possible, concentriquement à son enveloppe; *n* est un manteau servant à conduire à la cheminée les vapeurs sortant du moufle. Un four de ce genre est très commode pour beaucoup d'opérations, comme les incinérations, les calcinations, etc.

On peut aussi recommander, pour divers usages, les petits fourneaux à vent. On les chauffe au charbon de bois ou au coke, cependant on peut aussi employer des combustibles crus. Les *fig.* 11 et 12 représentent un de ces fours à vent. Le foyer *A* est relié au mur de la maison par des barres de fer *ab* et est en communication avec la cheminée *N* par le rampant *S*. L'ouverture de chargement du charbon *T* est fermée par une brique réfractaire. Dans la paroi antérieure est ménagée une ouverture *d*, par laquelle on peut retirer les creusets du feu même pendant la fusion; cette ouverture est, d'ordinaire, fermée par des briques. Sur la grille, il y a place pour quatre creusets; *e* est le canal à air aboutissant au cendrier et muni du registre *f*. Sur les deux figures, on peut voir les dimensions du fourneau cotées en millimètres.

Capsules et creusets en platine. *Voir* Platine.

Dessiccation.

La dessiccation des filtres, qui est rarement nécessaire, se fait en

Fig. 13.

Fig. 14.

plaçant l'entonnoir avec le filtre dans un verre de Bohême sans fond, que l'on met au bain de sable ou sur un fourneau chaud. La douille de l'entonnoir ne doit pas toucher le fourneau, sans quoi l'entonnoir éclaterait facilement.

On dessèche les corps dans une étuve (*fig.* 13 et 14, étuve à eau et étuve à air) à une température élevée, variant d'après la nature des corps (ordinairement 110° C.). Après refroidissement dans le dessiccateur, la substance est pesée, puis on recommence

les dessiccations et les pesées jusqu'à ce que deux pesées successives donnent le même poids. La différence entre ce poids et celui du corps avant la dessiccation est portée en compte comme eau.

Les gaz sont desséchés en les faisant passer sur des chlorures de calcium ou à travers de l'acide sulfurique concentré.

Dissolution.

La dissolution s'effectue dans un vase en verre de forme haute ou dans une fiole à fond plat. Pour des travaux de précision, on peut aussi se servir d'une capsule. Tous ces vases, pour éviter les projections, doivent être recouverts d'un verre de montre. Souvent on hâte la dissolution en chauffant.

Dosage de l'eau. *Voir aussi* Dessiccation.

Le dosage de la teneur des gaz en eau a lieu par l'augmentation de poids du chlorure de calcium à la suite de l'absorption de l'eau par ce dernier. On peut aussi déterminer directement et d'une façon tout à fait analogue la teneur en eau de corps solides, en faisant passer sur eux, à une température suffisamment élevée, de l'air qui entraîne la vapeur d'eau dégagée au tube à absorption à chlorure de calcium.

Entonnoir. *Voir* Filtration.

Entonnoirs en platine. *Voir* Platine.

Étuves à dessécher. *Voir aussi* Dessiccation.

Les bains-marie, employés comme étuves à dessécher, ont de doubles parois. L'intervalle entre ces parois est rempli d'eau. Ils servent à chauffer les corps à 100° C.

Évaporation.

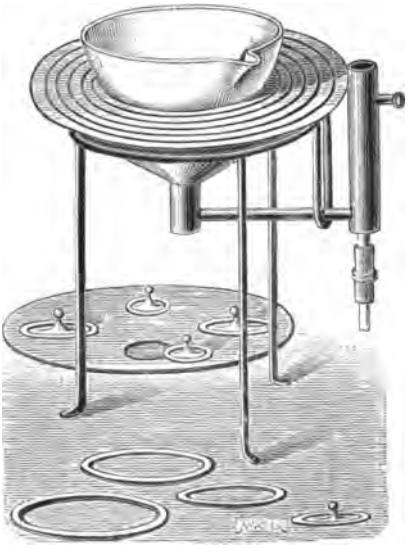
L'évaporation se fait d'ordinaire dans des capsules en porcelaine ou en platine. Quand le produit ne doit pas être desséché à siccité, mais seulement ramené à un moindre volume, ou s'il doit être chauffé au bain-marie, on emploie des gobelets en verre de Bo-

hême. Si l'on a des évaporations à faire au bain-marie, il faut bien surveiller, pour que l'eau du bain-marie ne fasse pas défaut.

[On fait usage couramment, aujourd'hui, d'un bain-marie où l'eau est maintenue à niveau constant au moyen d'un écoulement. Il en existe de divers types. Nous avons représenté (*fig.* 15) le modèle qui nous semble le plus pratique].

Le plus souvent, il suffit d'évaporer à feu nu, soit sur la toile

Fig. 15.



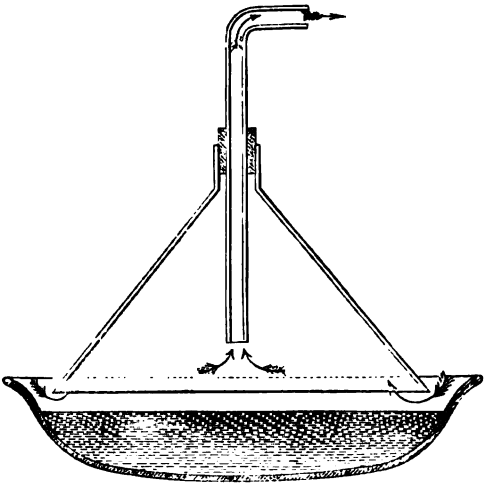
métallique, soit au bain de sable. Ces derniers temps, on a remplacé l'un et l'autre de ces protecteurs par le carton d'amiante. Il est aisé de comprendre que l'on peut maintenir assez exactement la température nécessaire à l'évaporation, en réglant la flamme ou en l'appliquant soit directement au-dessous, soit seulement contre le bord de la capsule.

Pour éviter soit les projections, soit les chutes de poussière dans le vase où l'on évapore, il faut le couvrir. Pour éviter que les vases à évaporer cassent au feu, il faut bien les sécher. Les vases en verre devront être, au commencement du chauffage, essuyés au moyen d'un chiffon sec pour enlever les gouttelettes qui s'y con-

densent. Quand l'opération est finie, on a soin de ne pas poser la capsule chaude sur un bon conducteur de la chaleur comme, par exemple, un métal.

Si l'on dispose d'une pompe aspirante, on hâtera l'évaporation

Fig. 16.



par l'entraînement de la vapeur. La *fig.* 16 indique la disposition pratique à adopter.

Exsiccateur.

Quand on a retiré du feu des matières encore chaudes, on doit les laisser refroidir avant de les porter sur la balance dans un exsiccateur, où elles pourront être à l'abri de l'humidité de l'air. Le moins que l'on puisse employer, c'est l'exsiccateur de Schrötter (*fig.* 17).

Sur un plateau *A* sont placés un support *B* et un vase cylindrique en verre *C* qui, lui-même, contient un cristallisoir en verre *c*. La cloche *D* recouvre le vase *C* sur lequel elle a été rodée, et la fermeture est rendue encore plus hermétique par un enduit de suif [ou de vaseline].

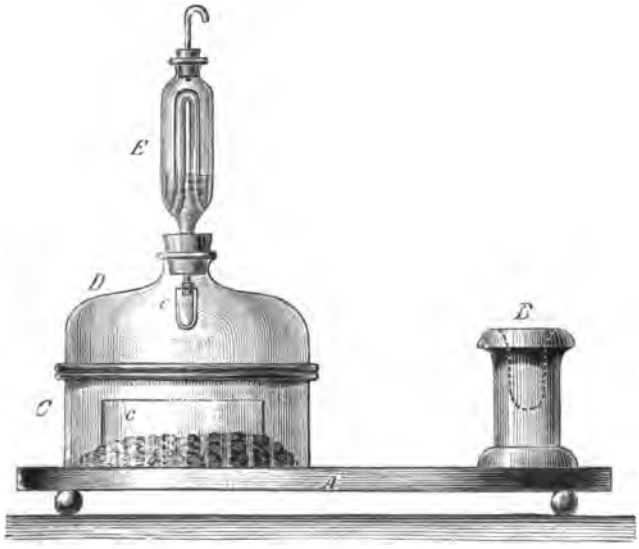
La douille de la cloche *D* porte un bouchon en caoutchouc, où l'on a fixé un tube d'absorption *E* à double soudure, lequel contient de l'acide sulfurique concentré. La petite cupule *e* a pour

but de recueillir la moindre goutte d'acide sulfurique qui viendrait par hasard à couler du tube d'absorption.

Le récipient *C* et le cristallisoir *c* sont remplis de chlorure de calcium desséché.

Sur le cristallisoir *c* repose un triangle en fil métallique sur

Fig. 17.



lequel on pose le creuset ou la capsule contenant la substance à peser.

Le support *B* sert à soutenir la cloche *D* pendant l'opération de mise en place de la capsule ou du creuset et, à cet effet, il est creusé de telle façon que la cupule *e* puisse se loger sans toucher.

Filtration.

Pour les filtrations usuelles, on peut se servir de papier à filtrer ordinaire, qu'on a préalablement laissé séjourner douze heures dans un mélange de : 1 partie d'acide chlorhydrique à 1,12 de densité et de 2 parties d'eau. On lave après jusqu'à parfaite neutralité.

Pour des travaux de plus grande précision, on emploie du papier à filtre suédois, fabriqué avec des chiffons de coton sans mélange. Depuis quelque temps, la maison C. Schleicher et Schüll a mis dans le commerce du papier lavé à l'acide chlorhydrique et à l'acide fluorhydrique. Ce papier se distingue par sa très faible teneur en cendres : la quantité de cendres d'un filtre de $0^{m},09$ de diamètre est en moyenne de $0^{gr},00011$.

Pour filtrer, on se sert d'entonnoirs à 60° ou d'entonnoirs cannelés ou de cônes à filtrer. Pour les deux premiers entonnoirs, on emploie les filtres pliés, comme l'indique la *fig.* 18; pour les

Fig. 18.

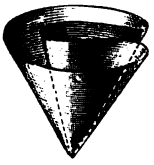
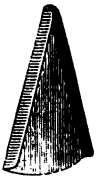


Fig. 19.

Fig. 20.



cônes à filtrer, on plie comme il est indiqué *fig.* 19. Les filtres pliés sont introduits dans l'entonnoir et humectés d'eau distillée.

On détermine le poids des cendres par l'incinération d'un certain nombre de filtres découpés au moyen d'un calibre à filtrer (*fig.* 20). Le poids des cendres recueillies dans le creuset qui a servi à l'incinération est divisé par le nombre de filtres et donne le poids moyen.

Le vase dans lequel se trouve le liquide à filtrer est légèrement graissé sur une partie de son rebord. On fait usage pour cela de simple suif que l'on a dans un tube, ou d'une chandelle enveloppée de papier. On verse en s'aidant d'une baguette de verre et en ayant soin de ne jamais remplir le filtre jusqu'aux bords. On touche la surface du liquide dans le filtre avec la baguette en verre, pour détacher les gouttes, et l'on remet cette baguette dans le vase.

Pour filtrer rapidement, il convient de ne mettre d'abord sur le filtre, autant que possible, que du liquide clair; à cet effet, on laisse reposer, on décante le liquide clair sur le filtre et l'on attend que le filtre soit presque vide pour y jeter le précipité au moyen d'un jet de la pissette. Il faut maintenir le filtre toujours plein de liquide.

Pour faire passer sur le filtre la dernière partie du précipité, parfois très adhérent au vase, on verse dans ce vase un peu du liquide de lavage et l'on frotte les parois, soit au moyen d'une baguette de verre à bout de caoutchouc conique, soit au moyen d'une barbe de plume; quand tout le précipité est détaché, on verse le tout sur le filtre en s'aidant du même outil (baguette ou plume), et on lave le tout à la pissette. Quelques précipités, tels que l'hydrate de fer, sont tellement adhérents quand ils ont un peu séché, qu'il est préférable de redissoudre et de les précipiter à nouveau, sans quoi on ne parviendrait pas à les faire passer sur le filtre.

Pour éviter des projections pendant la filtration, on dispose la douille de l'entonnoir contre la paroi : les gouttelettes suivent cette paroi sans aucun choc. Quand on emploie des cônes à filtrer, on se sert de vases cylindriques profonds ou de ballons.

Pour activer la filtration, on se sert de divers aspirateurs dont nous allons décrire les principaux.

L'appareil le plus simple se compose de deux flacons de 5 litres de capacité, tubulés à la partie inférieure et munis à ces tubulures de bouchons de caoutchouc à un trou où s'engagent des robinets en laiton. Ces robinets sont réunis entre eux par un tube en caoutchouc long de 3^{m}, pour qu'on puisse laisser un des flacons sur la table, celui qui sert d'aspirateur, et l'autre par terre, dans lequel s'écoule l'eau du flacon supérieur. Les cols de ces flacons étant de même diamètre, il suffit de changer alternativement les bouchons : l'un des bouchons est muni d'un simple tube pour l'expulsion de l'air, l'autre est mis en communication, au moyen d'un tube en caoutchouc, avec un ballon ou carafe à parois épaisses. Celle-ci est bouchée par un tube en caoutchouc à deux trous; dans l'un s'engage un entonnoir porte-filtre, dans l'autre, le tube en verre coudé qui est relié à l'aspirateur. On voit (*fig.* 23), en *k*, la carafe disposée comme nous la décrivons. La manœuvre se comprend de soi, et il est inutile d'insister davantage.

Si l'on dispose d'une pression d'eau de 5^{mm} à 10^{mm}, on peut se servir de la pompe de Artzberger, construite par P. Böhme (¹)

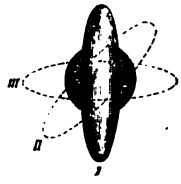
(¹) Dépôt à la Société Centrale de produits chimiques, 44, rue des Écoles, Paris.

(*fig.* 21). Le tuyau d'aspiration *B* établit la communication de la pompe avec le récipient où l'on doit faire le vide. Ce tuyau commu-

Fig. 21.

nique également avec le manomètre, au moyen d'un robinet qui peut occuper les trois positions reproduites dans la *fig.* 22. La posi-

Fig. 22.



tion I établit la communication du tuyau d'aspiration avec le corps de pompe. La position II ferme cette communication, et la position III laisse rentrer l'air dans le tuyau d'aspiration. Le tube *A* est réuni avec le robinet de la conduite d'eau, tandis que *C* sert à l'écoulement du courant d'eau qui a entraîné l'air aspiré. Quand on veut faire fonctionner l'appareil, on place le robinet dans la posi-

tion I et l'on ouvre — mais pas trop brusquement — le robinet d'arrivée d'eau jusqu'à ce que le manomètre indique la dépression que l'on désire. Aussitôt que le manomètre indique son maximum de dépression, on place le robinet dans la position II et l'on peut arrêter l'eau. En tout cas, il faut toujours commencer par fermer le robinet à air, et après seulement fermer celui à eau, sans quoi, il y a introduction d'eau dans le tuyau d'aspiration. Soit pour arrêter, soit pour diminuer l'aspiration, on doit toujours commencer par fermer le robinet à air, et ce n'est qu'ensuite et après avoir placé le robinet dans la position III, que l'on doit diminuer ou arrêter totalement l'aspiration, toujours avant qu'on touche au courant d'eau. Le tube de caoutchouc qui réunit la pompe à la pression d'eau doit être épais et avoir un diamètre de 5^{mm} à 9^{mm}. Plus la pression d'eau est grande, plus gros doivent être les tubes que l'on emploie. Pour établir le vide complet, c'est-à-dire jusqu'à la tension de la vapeur d'eau, il faut une pression d'eau d'environ 10^{m}. Par une modification à la pompe d'Arzberg, on peut arriver à atteindre ce vide maximum avec une pression de 4^{m} à 5^{m} : il faut pour cela que le tube d'évacuation soit plus long et que le tube d'arrivée d'eau soit plus gros. En même temps que le tube d'évacuation *C* devient plus long, il faut que ses parois deviennent plus résistantes, et si elles sont en métal, il faut qu'aucune fissure ne se produise.

Fig. 23.

Si la pression de l'eau n'est pas suffisante, mais si en revanche on dispose d'une chute de 5^{m}, on peut se servir de la pompe

de Bunsen (*fig.* 23), qui agit comme un baromètre à eau. On peut ainsi faire le vide jusqu'à 6^{mm} de mercure. Cet appareil consiste en un récipient en verre cylindrique *e*, soudé à sa partie supérieure à un tube en verre étroit qui communique d'un côté avec le récipient en verre *gh* et de l'autre pénètre presque jusqu'à l'étranglement inférieur du vase *e*. Cet étranglement du vase *e* est réuni à un tube de plomb vertical de $0^{m},0084$ de diamètre et de 10^{m} à 12^{m} de longueur, dont la partie inférieure est recourbée en siphon. Le tube latéral *w* communique avec la conduite d'eau; on règle l'afflux de l'eau par une pince à vis. En faisant arriver le courant d'eau, le tube en plomb *d* se remplit et l'eau qui s'écoule ensuite entraîne de l'air par *f*, air qui s'échappe en même temps que l'eau par le bout en siphon du tube. Tant que *g* reste ouvert, il y a une forte aspiration d'air; si l'on ferme *g*, ou le récipient qui est en communication avec le tube, il y a production de vide, dû au baromètre à eau, constatée par l'appareil. Le vase *gh* sert à recueillir le liquide entraîné, qu'on fait écouler de temps en temps par *h*. La tubulure *f* met en communication le récipient à vider avec le manomètre qui indique le vide. Enfin le petit tube *k* sert à mettre en communication la pompe avec le vase à filtrer au moyen d'un tube de caoutchouc à parois épaisses.

Si l'on fait arriver l'eau trop rapidement, il peut arriver, vers la fin de l'opération, que l'eau remonte dans le tube à aspiration; dans ce cas, on ferme rapidement le robinet d'eau pour rétablir les choses à l'état normal. Lorsqu'on se sert de ces appareils, il est nécessaire que le filtre soit bien adhérent aux parois de l'entonnoir. Pour éviter que le filtre crève, on introduit dans le fond de l'entonnoir un cône en platine (*fig.* 24).

Dans certains cas on remplace le papier par de l'amiante ou du coton de verre. On prépare ces filtres en introduisant dans l'entonnoir d'abord un cône en platine sur lequel on met des fils d'amiante préalablement assouplis à la main et disposés suivant les génératrices du cône. On met au-dessus une couche de fils d'amiante horizontale et l'on surmonte le tout d'un flocon de coton de verre. Après avoir mouillé le tout d'eau distillée, on presse avec le doigt légèrement et l'on filtre comme d'habitude, en ayant soin de verser le liquide avec précaution pour que le coton de

verre ne vienne pas surnager. Lorsque tout le précipité est réuni sur le filtre, on lave à la pissette en faisant arriver le jet contre les parois de l'entonnoir et en décrivant une spirale serrée.

Il faut bien veiller à ce qu'aucune particule du précipité ne jaillisse hors du filtre, d'autant plus que ce précipité se rassemble sur les crêtes du filtre où il devient adhésif.

Quand on a opéré une première décantation et que tout le liquide clair a été mis sur le filtre, on ajoute au précipité un peu

Fig. 24.

du liquide de lavage, on agite, on laisse reposer, on décante de nouveau et ainsi de suite.

Dans les travaux d'analyse, il est surtout important d'opérer un lavage complet. On s'en assure en essayant de temps à autre le liquide de lavage par des papiers à réactifs, par des réactifs ou même en mettant une goutte de liqueur sur une lame de platine, en évaporant et en s'assurant s'il reste un résidu ou non. Bunsen a donné une méthode pour se rendre compte de la marche du lavage et de ses progrès. Il admet qu'un précipité est suffisamment lavé quand il ne contient pas plus de $\frac{1}{100000}$ de son impureté première. Par le calcul il trouve que pour arriver à cette limite il est nécessaire d'employer 11 fois $\frac{1}{2}$ en liquide de lavage le volume du précipité saturé. Il va sans dire que, si l'on veut laver à fond, il faudra multiplier les lavages et l'on emploiera nécessairement moins de liquide.

Bunsen, pour faciliter la démonstration, a établi le Tableau qui est figuré ci-contre.

Pour opérer un lavage rapidement, il est nécessaire de laisser écouler le liquide sur le filtre aussi complètement que possible avant d'ajouter une nouvelle quantité de liquide; en opérant ainsi, la dépression par la trompe est plus rapide et plus énergique. Ici il faut suivre une méthode absolument inverse de celle adoptée pour la filtration.

LAVAGE POUSSÉ A								
	$\frac{1}{100\,000}$		$\frac{1}{50\,000}$		$\frac{1}{20\,000}$		$\frac{1}{1000}$	
Le volume du liquide employé à chaque lavage est au volume du précipité dans le rapport de	Nombre de lavages nécessaires.	Volume total du liquide laveur employé.	Nombre de lavages nécessaires.	Volume total du liquide laveur employé.	Nombre de lavages nécessaires.	Volume total du liquide laveur employé.	Nombre de lavages nécessaires.	Volume total du liquide laveur employé.
$\frac{1}{2}$	28,4	14,2	26,7	13,3	24,4	12,2	22,7	11,4
1	16,6	16,6	15,6	15,6	14,3	14,3	13,3	13,3
2	10,5	21,0	9,8	19,7	9,0	18,0	8,4	16,8
3	8,3	24,9	7,8	23,4	7,1	21,4	6,6	19.9
4	7,1	28,6	6,7	26,9	6,1	24,6	5,7	22,9
5	6,4	32,1	6,0	30,2	5,5	27,6	5,1	25,7
6	5,9	35,5	5,6	33,4	5,1	30,5	4,7	28,4
7	5,5	38,8	5,2	36,4	4,8	33,3	4,4	31,0
8	5,2	42,0	4,9	39,4	4,5	36,1	4,2	33,5
9	5,0	45,0	4,7	42,3	4,3	38,7	4,0	36,0
10	4,8	48,0	4,5	45,1	4,1	41,3	3,8	38,4
11	4,6	51,0	4,4	47,9	4,0	43,8	3,7	40,8
12	4,5	53,9	4,2	50,6	3,9	46,3	3,5	43,1
13	4,4	56,4	4,1	53,3	3,8	48,8	3,4	45,4
14	4,2	59,4	4,0	55,8	3,7	51,1	3,3	47,5
15	4,2	62,3	3,9	58,5	3,6	53,6	3,3	49,8
16	4,1	65,0	3,8	61,1	3,5	56,0	3,3	53,0
17	4,0	67,8	3,7	63,6	3,4	58,3	3,2	54,2
18	3,9	70,4	3,7	66,1	3,4	60,5	3,1	56,3
19	3,5	74,3	3,6	68,6	3,3	62,8	3,1	58,4

Pour ce qui concerne la quantité du liquide laveur à employer en une seule fois, il résulte du Tableau ci-contre qu'il faut choisir entre la rapidité et une grande quantité de liquide, ou bien une rapidité moindre et une moindre quantité de liquide. Dans le premier cas on aura plus de liquide, dans le deuxième moins de liquide à jeter d'un coup sur le filtre.

Si l'on emploie une trompe à filtration, le liquide laveur ne sera pas répandu au moyen de la pissette, mais avec un simple verre. Quant à la grandeur des erreurs provenant de lavages plus ou moins complets, il est facile de s'en rendre compte au moyen du Tableau ci-contre.

Analyse des gaz.

(*Voir* ci-après, IIe Partie : Analyse des gaz de gueulard, de générateurs, de fumées, etc.)

Hotte de chimiste.

Il est indispensable qu'un laboratoire, même le plus petit, possède un endroit fermé d'où les vapeurs nuisibles puissent être entraînées dans la cheminée, et où l'on puisse disposer de quelques moyens de chauffage appropriés aux besoins du laboratoire. Voici le dispositif à adopter.

La *fig.* 25 donne une vue perspective d'une hotte qui renferme en même temps un bain de sable. La *fig.* 26 donne une coupe de cette hotte et les dimensions adoptées sont celles qui conviennent à une installation pratique. La longueur totale de la hotte est de $2^m,20$, dont $0^m,50$ à $0^m,60$ sont pris par le bain de sable. La hauteur de la paillasse est de $0^m,95$ au-dessus du sol, et la profondeur de $0^m,75$.

La *fig.* 25 fait voir deux fourneaux dont l'un sert aux attaques; la grille peut être montée ou descendue à volonté.

Le second fourneau a une grille pleine et plate et sert à chauffer les capsules, chaudières, etc. Les deux fourneaux sont munis d'un jeu de rondelles qui peuvent supporter des vases de grandeurs variées.

Fig. 25.

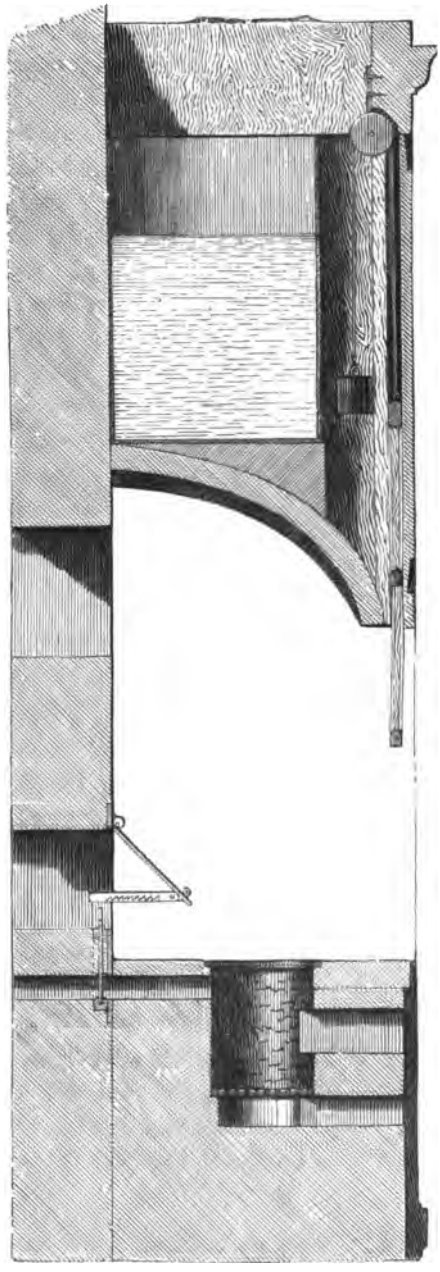
Un bon fourneau doit satisfaire aux conditions suivantes : entraîner toutes les vapeurs nuisibles; permettre à la lumière de pénétrer partout, pour que l'œil puisse suivre toutes les opérations et pour que la main puisse atteindre toutes les parties des appareils employés, sans que l'on ait à souffrir des vapeurs. Les figures permettent de se rendre nettement compte de la construction.

Pour cette construction elle-même, il convient d'établir avant tout les piliers d'angle, qui sont quelquefois en fonte, mais qui très souvent aussi sont en bois. La hotte et les fourneaux sont construits en briques; ces briques sont maintenues par des ferrures fréquentes qui suppléent à l'inexpérience du maçon.

La paillasse est garnie de carreaux suffisamment grands, bien cuits et vernissés (1). Chaque foyer a sa cheminée distincte et munie d'un bon tirage.

La hotte doit être fermée

Fig. 26.



(1) On commence même à se servir avec avantage en France de plaques en lave émaillée. (*Note du Traducteur.*)

comme l'indique la *fig.* 25. La toiture, qui peut être faite en bois, doit être recouverte d'un crépi, pour s'assurer contre les étincelles. Il serait même bon de mettre, au-dessous de ce toit, un toit en vitrage.

A la partie supérieure de la hotte, il y a une trappe munie d'une crémaillère, qui la met en communication avec la cheminée et entraîne les vapeurs. Il est très désirable que derrière chaque fourneau on installe une large trappe qui conduise directement dans la cheminée. Un registre ferme et ouvre le carreau qui unit le fourneau à la cheminée. Veut-on, grâce à cette disposition, obtenir une haute température, pousser, par exemple, un creuset à la température du rouge vif? on ouvre le registre et l'on ferme toutes les trappes, comme dans un fourneau à vent. Veut-on évaporer, aussi rapidement que possible, un liquide sur un feu vif? on ferme le registre, on place la capsule sur un trépied au-dessus du fourneau, et l'on ouvre au besoin la trappe inférieure. L'air chaud et sec lèche la capsule et entraîne les vapeurs qui se produisent directement dans la cheminée, qui forme aspiration. Il est utile, dans cette opération, de se servir de trépieds qui surélèvent le vase évaporatoire.

Les côtés de la hotte sont garnis de fenêtres de construction ordinaire. Il faut que la feuillure de la fenêtre ne dépasse pas le niveau de la paillasse : on peut ainsi facilement balayer les cendres, le charbon, etc., dans une boîte en tôle, qui avoisine la hotte et sert en même temps d'étouffoir, quand elle est munie d'un couvercle.

La fenêtre de devant doit pouvoir s'ouvrir et se fermer facilement. A cet effet, elle glisse dans deux rainures verticales et, au moyen d'arrêt spécial, elle peut être fixée à la hauteur voulue.

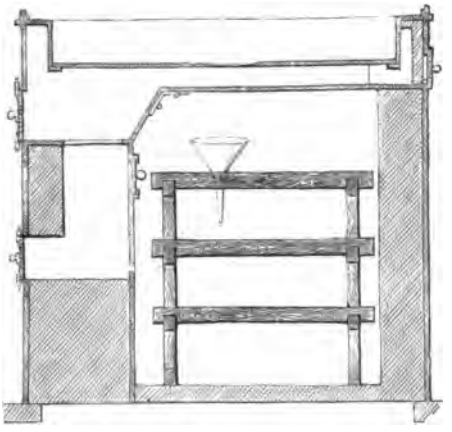
Quand la fermeture est plus grande, on peut employer le mode représenté à la *fig.* 26, où la fenêtre est équilibrée par des contrepoids, ce qui facilite la manœuvre ([1]). La garniture en bois, qui surmonte la hotte, n'a pour objet que de protéger tout l'ensemble. La capacité intérieure de cette garniture (si le laboratoire a une hauteur suffisante) peut recevoir un réservoir à eau. Un tuyau peut amener cette eau au-dessus de la paillasse et, dans bien des opérations, on appréciera la commodité de ce dispositif.

([1]) En tout cas, on fera bien d'éviter les contrepoids et, si l'on ne peut faire autrement, de préférer deux fenêtres juxtaposées plutôt qu'une seule trop grande.

La disposition du bain de sable se comprend aisément d'après les *fig.* 25 et 27. Il suffit de donner au bain de sable une profondeur de $0^m,08$. La fermeture du bain de sable est pareille à celle de la hotte. La place qui est derrière le fourneau du bain de sable peut servir de chambre chaude ou séchoir. Il ne faudra pas oublier de mettre en communication, par une petite ouverture, ce séchoir soit avec le cendrier, soit avec la cheminée.

Il va de soi que le compartiment du bain de sable devra être

Fig. 27.



aussi muni d'une ouverture communiquant avec la cheminée.

Toutes les parties métalliques de la hotte et du bain de sable devront être solidement vernies pour éviter l'effet des vapeurs acides.

Si l'on a beaucoup d'essais à conduire simultanément et si ces essais nécessitent l'emploi du bain-marie, il convient d'en établir un exactement pareil au bain de sable. Il sera muni d'au moins six ouvertures, ayant un jeu de rondelles sur lesquelles s'adapteront les capsules.

Une hotte très commode et qui entraîne, aussi complètement que possible, les vapeurs nuisibles, a été décrite par G. Krause (*Chem. Zeitung*, 1884, II, p. 1339). Elle est disposée dans un coin du laboratoire (*fig.* 28) : sa hauteur est de $2^m,40$, sa longueur, $1^m,27$ et sa profondeur de $0^m,74$. La hauteur de la paillasse est de $0^m,94$ au-dessus du plancher. Les parois verticales, tant extérieures qu'intérieures, sont recouvertes de carreaux émaillés blancs.

Toutes les autres parois de la cage sont formées par des carreaux en verre. L'ensemble est facile à nettoyer, et présente un aspect des plus agréables.

Les encadrements des carreaux sont faits en fonte et préservés de la corrosion par du minium, une couche de couleur et une

Fig. 28.

autre de vernis. L'aspect de l'ensemble est d'autant plus gracieux que les petits bois des vitrages sont plus minces. Les vitrages de la partie avant se relèvent dans la moitié inférieure au moyen de deux poulies qui sont au plafond RR, et de deux autres poulies de renvoi, qui ne se voient pas sur la figure. Les cordeaux de tirage sont terminés par des poids, lesquels sont guidés dans des cylindres en tôle fixés après le mur. Au cas où le cordeau casserait, les poids en tombant ne blesseraient personne. La hotte est partagée en son milieu par un vitrage parallèle aux petits côtés. Les quatre carreaux inférieurs de cette cloison forment volets et peuvent se replier sur le mur du fond. La hotte peut donc être utilisée comme une capacité unique ou être divisée en deux capa-

cités distinctes. Le carreau triangulaire qui forme la partie supérieure de la cloison est fixe.

Dans la division de droite se trouve le bain-marie W, dont les deux ouvertures, d'un diamètre de $0^m,24$ et d'une profondeur de $0^m,18$, reçoivent le jeu de rondelles habituel.

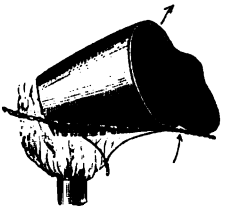
Les rebords du bain-marie sont encastrés au niveau de la paillasse et, au besoin, les évaporations se font au moyen du gaz qui est amené par deux robinets H et H, qui sont fixés dans la petite paroi du mur. Dans le coin, un peu plus haut, se trouve une petite tablette métallique E, qui sert de support aux petits objets, brûleurs ou autres. Au-dessus des robinets à gaz existent deux petits crochets, sur lesquels on pend les tubes en caoutchouc. La division de gauche renferme le bain de sable S, qui est en cuivre. Sous la partie du fond, derrière le bain de sable, on place une étuve en cuivre T, pour sécher les filtres et autres objets. Un thermomètre *t* pénètre dans l'étuve à travers un bouchon. L'étuve a $0^m,40$ de longueur, $0^m,20$ de profondeur et $0^m,20$ de hauteur, et possède un support mobile et percé de trous pour recevoir des entonnoirs de diverses dimensions. L'eau, aussi bien que le sable, sont chauffés par les gaz chauds qui ont traversé les carneaux GG, et maintiennent une température régulière au moyen de la coulisse qui se trouve dans la paroi de face; on laisse pénétrer dans le conduit de fumée, en fer, la quantité d'air nécessaire pour régler la température des bains de sable et d'eau.

Au-dessous des conduites GG se trouvent deux autres capacités R'R', fermées par des portes en tôle : celle de droite est chauffée directement par un fourneau au charbon ou au bois, et permet de chauffer une grande masse de liquide. Celle de gauche sert à dessécher les bois. Elle n'est chauffée qu'indirectement par le feu de droite et par les deux carneaux qui sont au-dessus. Sa température ne dépasse pas 40° à 50°. Chaque partie de la hotte possède, à la partie supérieure, des ouvertures AA, qui débouchent dans la cheminée. Chacune de ces ouvertures peut être réglée au moyen d'une valve manœuvrée par deux cordons. Pour faciliter l'entraînement des vapeurs, la hotte se trouve plafonnée par du vitrage incliné à 45°. Le tirage est si fort que l'on peut, en ouvrant les portes de la hotte et les bouches de ventilation, se débarrasser aisément des vapeurs les plus abondantes.

Incinération.

Quand, après dessiccation, on a rassemblé le filtre (et rassemblé de telle façon que rien de son contenu ne puisse se perdre), il est placé dans un creuset, lequel est chauffé par une flamme placée en dessous. Lorsque le papier est brûlé jusqu'à ce qu'on ne voie plus de flammes, le creuset est placé dans une position aussi inclinée que possible, et, pour augmenter le courant d'air, son couvercle est placé obliquement sur son ouverture (*fig.* 29). La flamme est disposée de telle façon qu'elle lèche le fond et les parois du creuset, mais qu'elle n'arrive pas à son ouverture. On évite ainsi l'introduction de gaz réducteurs dans l'intérieur du creuset. De temps en temps le contenu du creuset est divisé en

Fig. 29.



petits fragments et retourné à l'aide d'un fil de platine aplati à une de ses extrémités (spatule en platine), et l'on doit avoir soin de remettre dans le creuset toutes les particules qui pourraient rester adhérentes à ce fil. Tous les corps peuvent s'incinérer de cette manière, même les plus difficiles à oxyder, comme le graphite.

Dans le cas où les gaz qui se produisent lorsqu'on chauffe le filtre peuvent agir comme réducteurs, on place dans le creuset le contenu du filtre, séparé autant que possible du papier, on incinère directement le papier seul dans la flamme — soit sur le couvercle du creuset ou bien entouré d'un fil de platine qui sert à le tenir à la main — on en met seulement la cendre dans le creuset, qui est sur le feu. Pour éviter les pertes, on fait ces opérations au-dessus d'un papier glacé et les particules qui peuvent être tombées sur ce papier sont replacées dans le creuset au moyen d'un pinceau ou d'une barbe de plume.

Pour manipuler le creuset chaud et son couvercle, on se sert des pincettes à creuset, dont les extrémités doivent toujours être

tenues parfaitement propres. Le mieux est d'avoir les extrémités en platine [1].

Laboratoire.

Pour l'installation d'un laboratoire d'usine, on peut poser les règles suivantes :

La grandeur se détermine d'après la nature et la quantité des travaux qu'on y doit exécuter. Si l'on se restreint exclusivement au contrôle de la marche de l'usine, c'est-à-dire au dosage du silicium et quelquefois aussi du carbone et du manganèse, deux salles suffisent — du moins dans les petites usines, — l'une pour placer la balance et pour toutes les opérations où il ne se développe pas de vapeurs acides, l'autre pour la hotte, l'appareil distillatoire et pour exécuter tous les autres travaux. Mais si l'on demande un peu plus au laboratoire, il faut au moins trois salles : une salle de travail général avec au moins deux hottes aux dimensions indiquées, et autant de tables de travail, une seconde salle communiquant avec la première servant à conserver les échantillons et à faire les titrages, et une troisième, séparée de la première par la précédente, pour placer la balance et conserver les instruments délicats.

Les locaux doivent être aussi hauts et spacieux que possible, clairs et bien ventilés.

Il va sans dire que toutes ces salles doivent être munies de conduites d'eau.

Si l'on doit faire des analyses élémentaires de combustibles, le gaz d'éclairage est indispensable; dans tous les cas, il est très désirable de l'avoir.

Les fenêtres de la salle dans laquelle on fait les analyses de gaz doivent être tournées vers le Nord.

On ne peut donner plus de détails sur ce qui est pratique dans l'installation d'un laboratoire d'usine, car, pour ces installations, il faut se guider d'après les circonstances et les besoins.

On trouvera une description d'installations de laboratoire très pratiques dans l'*Institut chimique de l'Université impériale et royale de Gray*, par L. de Pebal (Vienne, Faesy et Frick; 1880).

---

[1] Ou en nickel ou en fer nickelé. (*Note du Traducteur.*)

Mortiers d'acier. *Voir* Prises d'essai.

Papier réactif. *Voir* Réactions chimiques.

Pesées.

La balance est l'instrument le plus important du chimiste. On peut même dire que sans balance il n'y aurait pas de Chimie. Cet instrument est d'une importance particulière pour le chimiste analyseur, car de la bonté de sa balance dépend en première ligne l'exactitude de ses travaux. Le chimiste d'usine à fer est fréquemment dans le cas d'exécuter des recherches très délicates; il est donc obligé d'employer une excellente balance à analyses. Cependant, outre ces balances de précision, il lui faut aussi des balances moins délicates, d'une force d'au moins 2^{kg} pour chaque plateau, d'une part pour le contrôle des instruments à mesures analytiques, d'autre part pour la confection de quantités importantes de liquides réactifs, etc. Pour certains usages, une petite balance décimale très sensible, d'au moins 15^{kg} de force et 1^{gr} de sensibilité est aussi très commode.

Pour un laboratoire d'usine métallurgique, on peut donc recommander l'achat des balances suivantes :

Une balance décimale d'au moins 15^{kg} de force (1) et 1^{gr} de sensibilité, une balance à tarer d'au moins 2^{kg} de force et $0^{gr},01$ de sensibilité, et une balance analytique d'au moins 200^{gr} de force, et, suivant les déterminations qui doivent être exécutées avec cette balance, d'une sensibilité de $0^{mg},5$ à $0^{mg},1$.

Naturellement la qualité et l'usage d'une balance dépendent de son exactitude et de sa sensibilité.

La première propriété peut être établie par les conditions suivantes, qu'il faut vérifier avant l'emploi de la balance :

1° L'axe de rotation du fléau de la balance (le couteau du milieu) doit être au-dessus du centre de gravité de la partie mobile, car, quand ils coïncident, la balance est dans un état d'équilibre indifférent pour toute charge égale des deux plateaux, elle

(1) Par *force,* il faut toujours entendre la charge maximum possible sur un plateau.

reste alors dans toutes les positions; si, par contre, le centre de gravité est au-dessus du centre de rotation, elle perd l'équilibre par la moindre charge unilatérale.

2° Les points de suspension des plateaux de la balance (couteaux extrêmes) et du fléau (couteau du milieu), doivent aussi exactement que possible être en ligne droite, pour que la sensibilité de la balance reste la même pour toutes les charges (naturellement, le frottement réservé).

3° Les bras de la balance doivent être égaux. Pour le vérifier, on charge les deux plateaux d'un poids quelconque, de façon à ce que l'aiguille soit au zéro, puis on change les poids. Pour corriger une inégalité dans les bras qui pourrait se produire, des vis de correction sont adaptées à la plupart des balances. Un petit défaut dans ce sens ne rend du reste pas une balance inutilisable en analyse, car ce n'est pas l'exactitude absolue des pesées qui importe, mais seulement l'exactitude relative, et cette dernière peut être complètement atteinte si l'on place toujours les substances à peser sur l'un des plateaux et les poids sur l'autre plateau de la balance. Du reste on peut, par la pesée par substitution (méthode des doubles pesées), obtenir des pesées absolument exactes, même avec une balance à bras inégaux (*voir* plus loin).

4° Enfin les couteaux terminaux du fléau doivent être parallèles entre eux et avec le couteau médian, car sans cela une pesée exacte est tout à fait impossible. On s'en assure de la façon la plus simple, en interrompant à plusieurs reprises l'arrêt d'une balance se trouvant presque en équilibre et en observant les oscillations qui, non seulement doivent toujours être dans le même sens, mais dont la somme, pour une allée et une venue, doit toujours être la même (1). Ce qui prouve combien une semblable vérification est importante, c'est que l'auteur a trouvé, pour une balance provenant d'une maison renommée, un tel défaut de parallélisme des couteaux, que deux pesées consécutives d'un petit creuset de platine ont donné une différence de $0^{gr},007$.

Une balance est d'autant plus sensible :

---

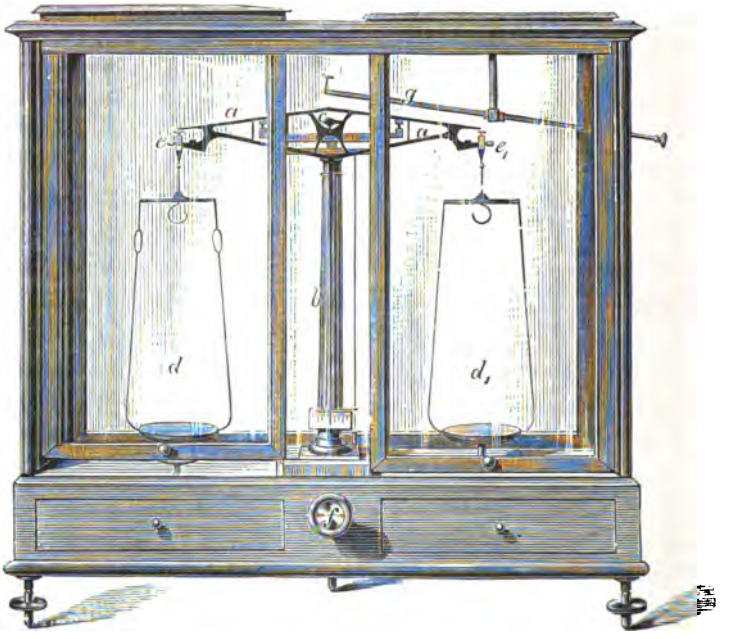
(1) Ici le trébuchement d'un côté du zéro est considéré comme positif et de l'autre comme négatif, de sorte que, en réalité, on prend la différence entre deux trébuchements successifs.

1° Que le fléau est plus long.

2° Que son poids est plus petit.

3° Que la distance du centre de gravité au point de la suspension est plus petite, c'est-à-dire qu'elle se rapproche plus de l'état d'équilibre indifférent, sans cependant l'atteindre complètement (*voir* ci-dessus). Si le centre de gravité s'élève enfin au-dessus

Fig. 29.



du point de suspension, la balance, comme il a déjà été dit plus haut, est folle.

Comme la balance s'incline d'autant plus vite qu'elle a les fléaux plus courts, et que l'on peut ainsi peser d'autant plus rapidement, on cherche maintenant à obtenir la sensibilité de la balance principalement par le faible poids de la partie mobile de la balance (emploi d'alliages d'aluminium et d'argent pour les fléaux) et par de longs indicateurs (aiguilles). A cette aiguille (ou à une vis placée au milieu du fléau et alors généralement dirigée vers le haut), est ordinairement fixé un écrou qui sert à modifier la position du centre de gravité.

Il est bien clair que la sensibilité d'une balance dépend de l'état des couteaux et des plans (polissage), aussi on doit les préserver autant que possible (arrêt soigneux de la balance ; la balance doit toujours être arrêtée avant de charger ou de décharger les plateaux).

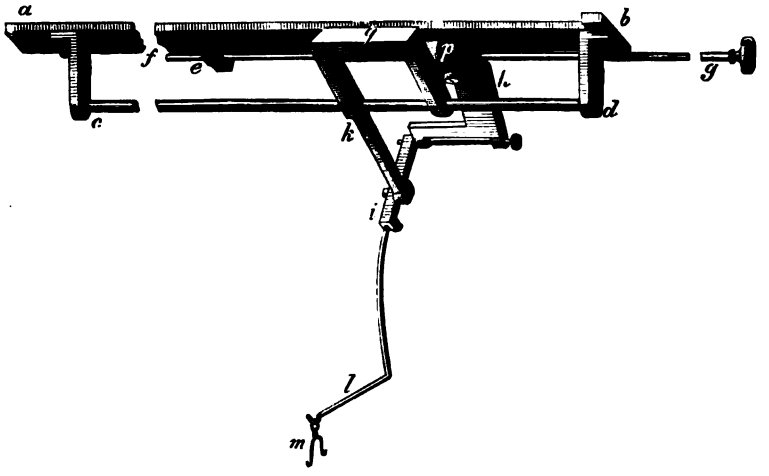
Les balances à analyses sont presque exclusivement des balances à plateaux à bras égaux, comme la *fig.* 27 en représente une de la meilleure construction. Le fléau *a*, assuré autant que possible, par sa forme, contre la flexion, repose, par son couteau médian en acier, sur une plaque en agate. A ses extrémités, deux plaques d'agate, mobiles, grâce à plusieurs petites vis de correction, servent à la suspension des deux plateaux. Du milieu du fléau, vers le bas, pend une longue aiguille *b* munie d'un petit écrou en laiton pour régulariser la sensibilité, tandis que vers le haut il y a une vis *c* sur laquelle est fixé un écrou en laiton qui, de son côté, porte une vis horizontale avec son écrou. Toute cette installation sert au réglage de la balance. Les plateaux *d* et d_1 sont suspendus aux plans d'agate des extrémités du fléau, à l'aide des suspenseurs *e* et e_1 qui portent des couteaux en acier. Pour pouvoir convenablement installer la balance, sa colonne de support est munie d'un crochet et le plateau de la cage de la balance porte trois vis calantes. Le bouton *f* sert à faire mouvoir l'appareil d'arrêt qui peut être simple ou bien — comme dans la figure — double (arrêt du fléau et des plateaux), ou bien encore triple (en outre arrêt des suspenseurs). Pour pouvoir placer les cavaliers sur le fléau, la cage de la balance étant fermée, ou pouvoir les en enlever, on se sert de l'appareil à déplacement des cavaliers *g*. Enfin, la cage de la balance qui, de préférence, est faite en métal, a des deux côtés de petites portes, et en avant, un châssis pouvant se lever, avec carreaux en verre. Ce dernier est équilibré par deux contrepoids passant sur des galets, de façon qu'il reste immobile dans toutes les positions. Cela permet d'ouvrir et de fermer la cage de la balance facilement et sans rien ébranler.

A cause de sa commodité, nous décrirons encore ici un appareil à déplacement des cavaliers, tel qu'il est employé par E. Sartorius de Gœttingue. A la partie supérieure de la cage de la balance (*fig.* 30) est fixée la règle en laiton *ab*, qui porte la tige-guide fixe *d* et le collier *e*. Dans ce dernier, peut se mouvoir la tige-guide mobile *fg* et, avec elle, la combinaison des trois leviers *h*,

i et *k*. Le levier *i* porte la pièce coudée *l* qui est destinée à la réception du cavalier *m* et les deux leviers *h* et *k* ont des contrepoids, *p* et *q*, qui, lorsqu'on ne manœuvre pas le bouton *g*, éloignent le levier *i* du fléau de la balance, de sorte que ce dernier peut librement osciller sans rien heurter.

Une solution très originale du problème de la construction d'une balance à analyses avec une sensibilité tout à fait constante, mérite d'être signalée. C'est la balance rapide à analyses de Paul Bunge

Fig. 30.



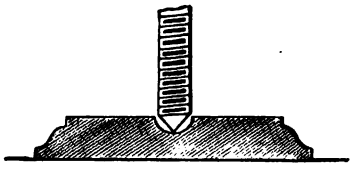
à Hambourg. La balance est à bras inégaux et le plus petit bras a une surcharge constante. Le corps à peser est placé dans le plateau correspondant au plus long bras et l'on ajoute des poids jusqu'à ce que l'équilibre soit établi. Dans cette manière de peser, la balance est toujours également chargée, aussi sa sensibilité doit-elle être constante. Le poids ajouté doit être retranché du surpoids connu du plus petit bras de la balance, pour obtenir le poids cherché. Comme la sensibilité est constante, les plus petites parties en poids se peuvent déduire du surpoids, aussi la sensibilité va jusqu'à $0^{gr},0001$. En outre, cette balance permet une pesée très rapide (1).

(1) Voir à l'Appendice la Note relative à une balance d'un nouveau système (brevet Curie) qui présente le plus grand progrès qui ait été réalisé de nos jours sur la balance d'analyse. (*Note du Traducteur.*)

Place de la balance. — La balance doit être sur une table aussi plane que possible et qui ne puisse être secouée. Cette table, pour bien faire, reposera sur des supports en fer maçonnés dans un gros mur. Pour éviter autant que possible les chocs à la balance, le mieux est de la placer sur des plaques de support en laiton tournées, conformément à la coupe ci-jointe (*fig.* 31).

Elle doit être placée dans un endroit à l'abri des vapeurs acides et des trop grandes variations de température. Pour la préserver de la poussière, elle doit être recouverte d'un globe en verre. Dans ce globe, pour tenir l'air sec et préserver ainsi de la rouille

Fig. 31.



les parties en acier, on place un vase (à moitié rempli) avec de l'acide sulfurique. Lorsqu'on installe la balance, il faut faire attention à l'éclairage et disposer à côté de la balance un espace à manipulations suffisant pour placer les cristallisoirs, capsules, etc.

Manière de peser. — On distingue deux manières de peser : la pesée directe et la pesée par substitution ou de Borda. Dans la première, la substance sur un des plateaux de la balance est directement équilibrée par des poids placés sur l'autre plateau. Dans l'autre méthode, le corps à peser est taré exactement, puis enlevé du plateau de la balance et, à sa place, on met des poids jusqu'à ce que la balance soit en équilibre. Comme l'inégalité des bras de la balance est ainsi éliminée, cette méthode de pesée est toujours employée pour des travaux très précis.

Pour la pesée, il faut suivre les règles suivantes :

1° Tous les corps sont pesés dans des vases appropriés comme des verres de montre, des creusets, etc.; les corps hygroscopiques sont placés entre des verres de montre rodés l'un sur l'autre, les corps liquides et volatils dans de petits flacons pouvant se fermer.

2° Les corps à peser sont toujours placés sur le même plateau

de la balance (d'habitude sur le plateau gauche) et par là on réussit à éliminer les erreurs résultant de l'inégalité du fléau, inégalité qui ne peut jamais être complètement évitée.

3° Les poids sont toujours saisis avec la pincette.

4° Avant d'enlever quelque chose d'un plateau de la balance ou d'y placer n'importe quoi, la balance doit être arrêtée.

5° La pesée se fait avec le plus de rapidité lorsqu'on opère systématiquement pour placer les poids, c'est-à-dire lorsqu'on cherche à les placer, à les utiliser, dans le même ordre que celui dans lequel ils sont placés dans la boîte aux poids.

6° D'une part pour arriver plus vite au but dans la pesée, d'autre part aussi pour ménager la balance, il est bon d'opérer l'arrêt lentement et seulement jusqu'au point où l'on constate un trébuchement sensible. On doit prendre soin dans ce cas que ce ne soit le fléau qui en s'abaissant occasionne l'arrêt : on réussit, en arrêtant lentement, à redresser la balance sans aucun choc.

7° Les milligrammes et leurs subdivisions ne sont pas pesés en plaçant des poids dans les plateaux, mais en mettant des cavaliers du poids de $0^{gr},01$) à cheval sur le fléau de la balance, qui, dans ce but, porte une division.

8° Pour éviter des erreurs, on fait bien de remettre toujours de suite dans leur boîte les poids que l'on n'emploie pas.

9° Pour le même motif, il est bon de lire d'abord et d'inscrire les résultats de la pesée d'après les manquants de la boîte aux poids, puis d'enlever les poids de la balance et de comparer avec ce que l'on a inscrit.

10° Aucune substance ne doit être pesée chaude (et même, pour des travaux très exacts, on mesure la température et la pression atmosphérique et l'on ramène le poids qu'on a lu à sa valeur à 0° C. et dans le vide). A ce propos, il faut encore faire attention si un fourneau chauffé ou une lampe qui brûle ne sont pas plus rapprochés d'un des deux plateaux de la balance; cela peut amener, à cause de l'échauffement inégal, des différences de pesée importantes.

La pesée de la substance à analyser a lieu, comme toute pesée analytico-chimique, par pesée différentielle, soit que l'on pèse une quantité arbitraire de la substance à analyser sur un verre de montre ou une nacelle, soit que l'on tare d'abord la nacelle ou le verre de montre, l'on ajoute à la tare autant de poids que l'on veut

employer de matière pour la recherche et que l'on ajoute de la substance dans le vase à peser, ou que l'on en enlève, jusqu'à ce que l'équilibre se produise. Dans le dernier cas, la substance pesée est versée dans un autre vase destiné à l'opération suivante, et les petites poussières restées adhérentes au vase taré sont enlevées avec un pinceau propre, puis ce pinceau est passé sur les parois du vase taré de telle façon que les particules qui pourraient y être restées retombent dans le vase à opérations. Si le vase à opérations n'est pas trop grand ou trop lourd, la substance peut être pesée directement dans ce vase (creusets en platine, petits creusets en porcelaine, etc.).

Précision des pesées. — On a déjà dit plus haut de quelle manière l'inégalité des bras du fléau peut être rendue inoffensive. L'exactitude de la balance mise de côté, la précision des pesées dépend avant tout de la sensibilité de la balance. Une première cause d'erreurs de pesée est qu'on ne pèse pas dans un espace vide, mais dans un milieu d'une certaine densité. Comme les corps à peser et les poids employés déplacent un volume d'air de grandeur différente, et, par conséquent, de poids différent, il est évident que le résultat de la pesée ne peut être tout à fait exact. Ces différences avec le poids réel (dans le vide) ne sont pas tout à fait insignifiantes; on ne doit donc jamais manquer, pour des travaux très exacts, d'opérer la réduction au vide et à 0° C. du poids obtenu directement. Comme il est intéressant d'apprendre à connaître la grandeur des erreurs dues à ces influences, nous allons traiter cette question plus à fond.

On sait que chaque corps perd, dans un milieu liquide ou gazeux, autant de son poids que pèse le milieu qu'il déplace (Principe d'Archimède). Dans une pesée, le corps à peser aussi bien que les poids employés perdent donc de leur poids. Mais cette perte est différente, car la densité des deux matières est différente. Si l'on veut donc avoir des valeurs exactes pour le poids, il faut le réduire au vide.

Nous supposons que les poids dont nous nous servons auraient dans le vide le vrai poids normal. Soit maintenant, dans un cas donné, p le nombre de grammes lu sur les poids, tandis que s est la densité de la matière des poids et σ la densité de l'air. Il est

alors clair que $\frac{p}{s}$ est le volume, par conséquent $\frac{p}{s}\sigma$ la perte de poids et $p\left(1-\frac{\sigma}{s}\right)$ le poids apparent des poids (dans l'air). Si P est le poids réel du corps pesé et S sa densité, on a, d'une façon analogue, $P\left(1-\frac{\sigma}{S}\right)$ pour son poids apparent (dans l'air). On a donc

$$p\left(1-\frac{\sigma}{s}\right)=P\left(1-\frac{\sigma}{S}\right)$$

et l'on en retire

$$P=p\,\frac{1-\frac{\sigma}{s}}{1-\frac{\sigma}{S}}.$$

Si l'on exécute la division, en se restreignant aux trois premiers termes (en négligeant les suivants qui sont très petits, à partir du second ordre), on arrive à la formule de réduction

$$P=p\left(1+\frac{\sigma}{S}-\frac{\sigma}{s}\right),$$

pour laquelle on doit de nouveau faire remarquer que p représente le poids normal directement lu, le vrai poids dans le vide.

Nous allons montrer la grandeur de la correction par quelques exemples :

Deux poids de 100^{gr} pesés dans l'air ont été trouvés tout à fait égaux. L'un est en laiton ($s=8$), l'autre en platine ($S=21$).

Admettons que le poids en laiton soit normal : le poids spécifique de l'air à une pression barométrique de 760^{mm} et à 0° C. est de $\sigma=0{,}001293$. Donc on a [1]

$$P=p\left(1+\frac{\sigma}{S}-\frac{\sigma}{s}\right)=100\left(1+\frac{0{,}001293}{21}-\frac{0{,}001293}{8}\right)$$
$$=100\,(1+0{,}0000616-0{,}0001616)=99^{gr},9900.$$

---

[1] A la température ambiante on a comme valeur approchée $\sigma=0{,}0012$ et comme valeur exacte à la température t et à la pression H

$$\sigma=0{,}001293\,\frac{H}{760}\,\frac{1}{1+0{,}00367\,t}.$$

(*Note du Traducteur.*)

Ainsi le poids en platine est de $0^{gr},01$ plus léger que le poids en laiton.

Si, dans n'importe quel but, nous avons pesé de la pierre calcaire ($S = 2,6$) et, pour amener l'équilibre, avons dû employer assez de poids en laiton pour que ceux-ci, dans le vide, pèsent juste 10^{gr}, nous aurons (en nous basant sur les données ci-dessus)

$$P = p\left(1 + \frac{\sigma}{S} - \frac{\sigma}{s}\right) = 10\left(1 + \frac{0,001293}{2,6} - \frac{0.001293}{8}\right)$$
$$= 10\,(1 + 0,0004972 - 0,0001616) = 10,0033.$$

Le calcaire serait donc plus lourd de $\frac{1}{3}^{cg}$ que le poids normal lu; si on l'avait pesé avec des poids en platine, il aurait même été plus lourd de $0^{gr},0044$.

Enfin si l'on avait, par exemple, équilibré 100^{gr} de nos poids en platine (vérifiés pour le vide) avec de l'eau, le vrai poids de cette quantité d'eau (dans le vide) serait de

$$P = p\left(1 + \frac{\sigma}{S} - \frac{\sigma}{s}\right) = 100\left(1 + 0,001293 - \frac{0,001293}{21}\right)$$
$$= 100\,(1 + 0,001293 - 0,0000616) = 100^{gr},1231,$$

et, par conséquent, de $0^{gr},123$ plus grand que le poids lu.

Cependant, on doit considérer ces faits à un autre point de vue. Admettons que, dans une boîte de poids, les poids à partir de 1^{gr} et au-dessus soient en laiton, comme d'habitude, ceux de $0^{gr},5$ jusqu'à $0^{gr},01$ en platine et le cavalier en aluminium, et que tous ces poids soient complètement exacts entre eux dans l'air. Si l'on admet, de plus, car dans les pesées analytiques ce qui importe uniquement, c'est la justesse relative, que les poids en platine soient aussi exacts dans le vide, on obtient par les autres poids les valeurs suivantes :

					gr	
Un cavalier en aluminium de	$0^{gr},01$	(dans l'air)	pèse		0,0100	dans le vide.
Un poids de	1^{gr}	(laiton)	»	»	1,0001	»
»	2	»	»	»	2,0002	»
»	5	»	»	»	5,0005	»
»	10	»	»	»	10,0010	»
»	100	»	»	»	100,0100	»

Si, maintenant, nous avions pesé de l'eau dans un vase taré avec le poids ci-dessus de 10^{gr}, son vrai poids, réduit au vide, ne serait pas, comme il résulte des calculs ci-dessus $10^{gr},0123$, mais bien :

$$P = p\left(1 + \frac{\sigma}{S} - \frac{\sigma}{s}\right) = 10,0010\,(1 + 0,001293 - 0,0000616) = 10^{gr},0135;$$

il se serait donc augmenté de presque 10 pour 100 de la correction précédente.

Si maintenant nous admettons que, pour une analyse, nous avons pesé juste assez d'une substance d'une densité de 2,6, pour qu'elle équilibre dans l'air un poids en laiton de 1^{gr}, le poids de la substance à analyser sera dans le vide (en tenant compte des vrais poids donnés ci-dessus pour les poids isolés) de

$$P = 1,0001\,(1 + 0,0004972 - 0,0001616) = 1,0001 \times 1,00034 = 1,0004.$$

Admettons de plus que, dans l'analyse, tous les éléments de la substance à analyser aient été déterminés sous forme de combinaisons dont la densité serait aussi de 2,6, mais que, pour les peser, des poids de platine aient été employés.

Naturellement, la somme des poids (ramenés au vide) des parties constitutives doit donner également $1^{gr},0004$, seulement ce poids ne donne par lecture directe des poids de platine employés (dans l'air), que

$$p = \frac{P}{1 + \frac{\sigma}{S} - \frac{\sigma}{s}} = \frac{1,0004}{1 + 0,0004972 - 0,0000616} = 0^{gr},9996$$

ou une perte de $0^{gr},04$ pour 100, provenant uniquement de ce qu'on a négligé la réduction au vide.

Un second et important facteur dans les pesées est la boîte aux poids, dont on ne devrait jamais négliger l'examen, car nombre d'inexactitudes en proviennent. Cet examen se fait de la façon suivante :

Comme la grandeur absolue de l'unité de poids est indifférente au chimiste, on n'a pas besoin de la déterminer. Il ne reste donc qu'à comparer entre eux les différents poids de la boîte. Pour cela,

on procède en partant des plus petits (¹). Les boîtes à poids ordinaires contiennent les poids suivants :

1	poids de	100gr	en laiton,	1	poids de	1gr	en platine
1	»	50		1	»	0,5	
1	»	20		1	»	0,2	
2	»	10		2	»	0,1	
1	»	5		1	»	0,05	
1	»	2		1	»	0,02	
2	»	1		2	»	0,01	

et un cavalier d'or ou d'aluminium du poids de 0gr,01. On commence par les plus petits poids, c'est-à-dire par le cavalier, que l'on tare. Ensuite les autres poids de valeur égale sont employés à la place de celui-ci, à la file, et s'il y a des différences de poids avec le cavalier, elles sont compensées sur le fléau divisé et notées. Alors on place et l'on tare deux poids de 0gr,01 (qui ont déjà été comparés précédemment), on les remplace par le poids de 0gr,02 et, s'il y a une différence, elle est de nouveau compensée avec le cavalier et notée également. En continuant de cette manière, on arrive à former un Tableau dans lequel sont portés, en fonction du plus petit, les poids de tous les poids que l'on a. On pourrait aussi ajuster les poids en les usant, mais cela prend beaucoup plus de temps et de travail que l'établissement d'une Table de corrections.

La vérification de la division du fléau est presque aussi importante que la vérification de la boîte aux poids, du moins pour les travaux scientifiques. On opère de même que pour la vérification précédente, en tarant d'une façon continue.

Picnomètre. *Voir* Poids spécifique.

Pinces à creusets. *Voir* Incinération.

Pissette.

La pissette est bien connue. Celles qui sont destinées à des liquides chauds ont le col entouré de treillis ou couvert de plaques de liège. Les pissettes pour les liquides chauds doivent naturellement être faites de vases à parois minces.

(¹) Il semble plus logique de partir du plus gros poids que l'on considère comme exact. On risque moins d'égarer l'unité choisie et l'erreur relative de l'étalon est moindre. (*Note du Traducteur.*)

Platine.

Pour calciner, fondre, évaporer, etc., on se sert, à cause de leur résistance aux divers agents, de creusets et de capsules de platine. Mais, comme le platine n'est pas aussi inattaquable qu'on le croit généralement, il est utile de dire quelques mots sur l'usage des vases de platine.

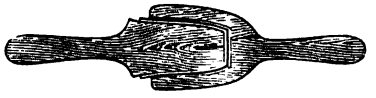
Le platine s'allie facilement avec la plupart des métaux, et cela à une température relativement assez basse. Nombre de ces alliages ont la propriété de fondre à une très basse température, par exemple, les alliages avec le plomb, l'étain, le zinc, etc. Il ne faut donc jamais chauffer de métaux dans des creusets de platine et, pour les combinaisons de métaux, il faut avoir soin que rien n'intervienne qui puisse les réduire à l'état métallique. Avec le fer, le platine s'allie au rouge et il se forme des taches noires particulières qui ne peuvent plus être enlevées d'aucune manière. Pour éviter la formation de cet alliage de fer, il est indispensable de ne pas chauffer les creusets de platine sur des triangles de fer. On se sert ou bien de triangles en fils de platine, ou bien de ce qu'on nomme des triangles d'argile, c'est-à-dire des triangles de fil métallique ordinaires sur les branches desquels on place des tuyaux de terre réfractaire (des tuyaux de pipes).

Le platine se combine au phosphore et au silicium pour donner des composés fusibles, fragiles; aussi, dans le traitement des phosphates et des silicates dans des vaisseaux de platine, doit-on exclure avec le plus grand soin toute action réductrice. Le platine a aussi la propriété désagréable de se combiner au carbone, d'où il résulte souvent des granulations d'un gris mat à la partie extérieure du creuset qui a été en contact avec la flamme.

Si un vaisseau de platine est couvert de suie extérieurement, la suie doit être brûlée sur la flamme; s'il a des taches plus légères, on le frotte et on le polit avec du sable marin humide (ce sable roulé est à grains ronds). Si l'on remarque des taches plus importantes, on les fait disparaître en fondant avec du sulfate acide de potasse ($KHSO^4$), puis, traitant ensuite par l'acide chlorhydrique, mais, après cette opération, le creuset doit aussi être de nouveau poli au sable marin.

Pour ce nettoyage des creusets au sable marin, l'auteur se sert avec avantage de moules en bois, qui, analogues à ce qu'on nomme le moine et la nonne dans les formes pour creusets brasqués, sont modelés à la surface extérieure et à la surface intérieure du creuset.

Fig. 32.



Par là on évite absolument de bosseler le platine, ce qui arrive facilement si l'on ne se sert pas de l'outil spécial (*fig.* 32).

Poids spécifique.

Le picnomètre (ou flacon à densités) est un petit flacon pouvant contenir environ 10^{gr} à 20^{gr} d'eau, avec col pas trop étroit et pouvant se fermer à l'aide d'un bouchon à l'émeri.

Ce bouchon en verre est un tube qui se prolonge en pointe effilée, et l'on peut mesurer exactement un volume d'eau correspondant au contenu du petit flacon. On pèse d'abord le flacon avec le bouchon et à vide, puis rempli d'eau bouillie; on détermine le poids de la substance à l'état sec et, enfin, on place la substance pesée dans le flacon, on le remplit d'eau bouillie et l'on pèse de nouveau.

L'exemple suivant montre la marche du calcul :

	gr
1. Picnomètre vide et sec.....	14,382
2. » rempli d'eau.....	25,627
3. Poids de la substance sèche à essayer (fluorine ou spath fluor).....	G = 20,221
4. Poids du picnomètre avec la fluorine et l'eau..	39,473
De là résulte :	
Contenu en eau du picnomètre (2) — (1).....	W_1 = 11,245
Poids du picnomètre sec plus celui de la fluorine (1) + (3).....	W_2 = 34,603
Poids de l'eau contenue dans le picnomètre outre la fluorine (4) — W_2.....	W_3 = 4,870
Poids de l'eau expulsée $W_1 - W_2$.....	W = 6,375

Et le poids du volume de la fluorine :

$$V = \frac{G}{W} = \frac{20,221}{6,375} = 3,172.$$

De la même manière, on peut aussi déterminer le poids spécifique de liquides, en déterminant le poids du volume de liquide contenu dans le picnomètre, comme le montre l'exemple suivant :

		gr
1.	Poids du picnomètre vide et sec.....	14,382
2.	» » rempli d'eau...	25,627
3.	» » » d'alcool.....	24,221

Il en résulte :

Poids de l'eau dans le picnomètre	(2) — (1) ..	W = 11,245
» l'alcool » »	(3) — (1)...	G = 9,839

Et le poids du volume d'alcool :

$$V = \frac{G}{W} = \frac{9,839}{11,245} = 0,875.$$

Le picnomètre est toujours rempli aussi complètement que possible d'eau ou du liquide dont il s'agit, puis le bouchon en verre percé est placé avec soin, de telle façon que sa cavité soit complètement remplie, et enfin, le picnomètre est bien séché à l'extérieur au moyen de papier buvard.

Naturellement, pour la détermination de poids spécifiques, il faut tenir compte de la température.

Prises d'essai.

Pour le fer et l'acier, on emploie comme matière d'essai les débris obtenus par le rabotage [1], le perçage ou le limage ou la poudre (pour la fonte blanche) obtenue dans un mortier d'acier.

On doit faire attention à ce que le fer ou l'acier qu'on doit essayer ne renferme pas de petites particules de scories mélangées. Pour pouvoir se faire une conviction à ce sujet, il est bon d'examiner séparément des fragments ou de la poudre provenant de deux places différentes du morceau à essayer. Si l'on reçoit la matière à essayer déjà à l'état de poudre, il faut examiner si elle ne contient pas des débris de papier, des cheveux, des brins d'étoupe,

---

[1] Les copeaux de rabotage sont les plus convenables lorsqu'ils sont assez fins, car ils sont les plus faciles à avoir purs. Pour préparer la limaille, on doit se servir de limes qui n'ont pas encore été employées et qui, préalablement, ont été lavées à la benzine, puis séchées à l'air.

des poudres métalliques d'autre nature, etc., car c'est fréquemment par là que s'expliquent les différences entre les résultats de plusieurs chimistes. Pour dégraisser absolument la matière à essayer, on fera bien de la laver avec de la benzine. Pour la détermination du carbone dans la fonte grise ou la fonte truitée, on ne doit préparer que juste ce qu'il faut de tournure ou de limaille, afin que le tout trouve son emploi dans un seul essai. Si l'on prépare de plus grandes quantités de matière en poudre, la poussière de graphite filtre et se réunit dans les parties inférieures du tas de matière, aussi ne peut-on jamais obtenir un échantillon moyen exact.

On se procure des échantillons moyens de minerais, de minéraux, de charbons, de scories, etc., en rassemblant en un tas une assez grande quantité de ces substances suffisamment réduites en petits fragments, puis divisant par deux ou plusieurs traits qui se croisent. On prend de la matière ainsi séparée une des divisions et l'on recommence. Cette opération est répétée jusqu'à ce qu'on obtienne une quantité suffisamment petite de la substance à essayer (en ayant soin, de temps en temps, de réduire en plus petits fragments la substance déjà réduite).

On parlera, dans une Partie spéciale (*Analyse des gaz de gueulard, de générateur, de fumée,* etc.), de la prise d'échantillons pour les gaz.

Il faut mettre le plus grand soin à choisir les échantillons, car ce n'est que par suite d'un choix convenable que l'on pourra obtenir des résultats d'analyse exacts.

Réactions chimiques : conclusions à en tirer.

La réaction des différents corps en présence des couleurs végétales est, en général, triple.

En effet, les couleurs végétales, tournesol, curcuma, etc., mises en contact avec les corps dissous ou réduits en fines particules tenues en suspension, sont ou bien détruites (blanchies), ou simplement colorées (nuancées), ou enfin ne sont pas modifiées.

Les corps suivants agissent en décolorant : le chlore libre, le brome, l'iode, les acides oxygénés de l'azote et des trois halogènes ci-dessus nommés, et, en particulier, ce que l'on appelle les acides décolorants et leurs sels neutres, comme le chlorure de chaux,

l'eau de Javelle, l'eau de Labarraque, qui constituent les plus énergiques moyens de blanchiment de l'industrie, enfin l'ozone et l'oxygène naissant. Ce que l'on nomme l'action blanchissante de la lumière (ce qu'on exprime en disant qu'une couleur *passe*), n'a lieu qu'en présence de l'oxygène.

Les corps ci-dessus énumérés blanchissent parce qu'ils oxydent (attaquent) la couleur ou la détruisent complètement; après leur action, la couleur ne peut plus être reconstituée. Comme le blanchiment est une oxydation et que le chlore, le brome et l'iode, étant des éléments, ne renferment pas d'oxygène, on comprend pourquoi ces trois halogènes ne blanchissent qu'en présence de l'eau; par la décomposition de l'eau il se forme l'acide hydrogéné de l'halogène et l'oxygène naissant de l'eau blanchit la couleur.

Un autre genre de blanchiment, une simple décoloration sans destruction effective de la couleur, est produit par certains acides inférieurs et certains corps réducteurs, toujours en présence de l'eau; comme type on peut citer l'acide sulfureux, c'est-à-dire la vapeur du soufre qui brûle. Dans ce blanchiment, qui est une réduction, l'eau est également décomposée, son oxygène oxyde complètement les acides inférieurs (dans notre exemple, il se produit de l'acide sulfurique grâce à l'acide sulfureux), l'hydrogène naissant de l'eau se glisse dans la chaîne atomique de la matière colorante et forme ainsi un pigment hydraté, soluble et incolore, ce que l'on nomme un *chromogène*. Aussi, si on laisse à l'air, pendant un temps suffisamment long, une substance blanchie de cette manière et non lavée, l'ancienne couleur reparaît totalement ou partiellement par suite d'une oxydation partielle du chromogène avec production d'eau.

Si la couleur n'est ni changée ni détruite, s'il ne se produit ni changement de nuance ni blanchiment, les corps n'agissent ni l'un ni l'autre (*ne utrum*) et l'on dit que la réaction est neutre. Les substances albumineuses, les hydrates de carbone, ce que l'on nomme les bases halides (alcool, éther), la graisse neutre des règnes animal et végétal, beaucoup d'huiles éthérées et de substances extractives, beaucoup de sels neutres ou que l'on nomme moyens, comme le sel de cuisine, le sel de Glauber, le sel de magnésie, le salpêtre, le sel ammoniac, etc., ont une réaction neutre lorsqu'ils sont purs.

Comme couleurs végétales jouissant d'une sensibilité particulière, on emploie surtout le tournesol et le curcuma.

Le tournesol est une couleur d'un bleu violet, qui est préparée à l'aide de divers lichens (*Lecanora, Usnea, Roccella*) et qui sent faiblement la violette. Il est rougi par les acides et bleui par les alcalis.

Le curcuma est le pigment résineux de la racine du *Curcuma longa,* une plante du Bengale. Ce pigment concentré est fortement coloré en brun rougeâtre par les alcalis et la couleur brune est ramenée au jaune par les acides. Seulement quelques acides font ici une exception ; par exemple, l'acide borique qui, même en solution d'acide chlorhydrique ou sulfurique, colore le papier jaune de curcuma en couleur rouge amarante ou de pomme d'api. On a aussi proposé le pigment de la violette bleue (*Viola odorata*), qui, de même que la matière colorante de la rose, du vin rouge, de la mauve et de la baie de sureau, rougit par les acides et verdit par les alcalis. On a également employé le pigment d'un violet intense des dahlias (*Dahlia variabilis*), qui, rouge par les acides, devient bleu par les alcalis ; le pigment du bois de campêche (*Hœmatoxylon campechianum*) et en particulier la solution alcaline éthérée du bois de campêche contenant l'hématine en solution d'un jaune intense : celle-ci est vivement colorée en pourpre par la plus petite quantité d'ammoniaque et devient violet bleu par les alcalis en présence de l'alumine. Enfin la teinture de cochenille a été aussi utilisée.

On a été jusqu'à employer comme réactif coloré un produit de décomposition pyrogénée du bois : le bleu de goudron ou pittacalle provenant du goudron du bois, qui, à l'inverse du tournesol, est bleui par les acides et rougi par les alcalis. Seulement tous ces derniers corps sont restés d'un emploi restreint, car sous le rapport de la commodité, de la sûreté, de la solidité et de la sensibilité, ces réactifs sont dépassés par le tournesol et le curcuma [1].

Comme il serait incommode d'employer toujours la matière colorante elle-même ou bien sa solution ou sa teinture, on lui a substitué avantageusement des bandelettes de papier coloré par les

---

[1] On parlera plus tard de la phénolphthaléine et de son emploi.

solutions colorées et l'on a fait ces papiers réactifs dont, aujourd'hui, ne peuvent se passer ni chimiste ni industriel.

Le tournesol, tel qu'on l'achète, est pulvérisé dans un mortier en fer, bouilli avec 10 fois son poids d'eau distillée dans un vase en verre, en porcelaine ou en terre cuite et filtré à chaud (à travers de la toile).

La solution filtrée est traitée, goutte à goutte, par une solution étendue d'acide phosphorique pur, jusqu'à ce que la couleur devienne nettement rouge; on fait bouillir encore une fois avec un excès de craie lavée et pulvérisée, et l'on filtre après refroidissement.

La solution d'un violet profond a la couleur neutre du lichen, on la divise en trois parties égales : la première partie reste sans changements; la seconde est traitée par l'eau de chaux jusqu'à ce que la couleur violette devienne bleu pur; la troisième reçoit goutte à goutte une solution aqueuse étendue d'acide phosphorique pur, jusqu'à ce que la couleur violette devienne d'un rouge vineux foncé. Avec chacune de ces trois solutions on imbibe les larges bandes de papier à filtrer suédois, blanc et non collé; quand elles sont complètement saturées de teinture et bien égouttées, on les suspend sur des ficelles propres et on les fait sécher aussi rapidement que possible dans le voisinage d'un fourneau convenablement chauffé et dans de l'air aussi pur que possible. On découpe en petites bandelettes pour les essais, bandelettes que l'on conserve bien enfermées à l'abri des vapeurs.

Les papiers violets sont les plus sensibles, ils sont rougis par les acides et bleuis par les alcalis; on ne les trouve pas dans le commerce; les papiers rouges réagissent sur les alcalis qui les colorent en bleu, et les papiers bleus sur les acides qui les colorent en rouge.

Pour préparer le papier réactif jaune (qui se trouve dans le commerce, de même que le rouge et le bleu), il suffit d'épuiser la racine râpée de curcuma par de l'alcool rectifié et pur (10 fois le poids de la racine) par digestion à froid d'environ douze heures, dans un flacon fermé, et de filtrer la magnifique teinture jaune orange. Les bandelettes de papier sont, comme ci-dessus, imbibées de la teinture, filtrées et séchées.

Ces papiers jaunes sont brunis par les alcalis et colorés en rouge amarante par une solution acide d'acide borique.

Si, à l'aide des papiers réactifs, on veut examiner, au point de vue de leur réaction, des solutions alcooliques ou éthérées, il faut mettre pendant peu de temps dans un courant d'air pur les papiers imbibés de la solution à essayer, pour que l'alcool et l'éther s'évaporent, car ce n'est qu'alors que la couleur caractéristique apparaît nettement. Si l'on veut essayer la réaction de gaz ou de corps solides, on mouille le papier réactif avec de l'eau distillée et on le met, humide, en contact avec le corps en question. L'application du papier humide sur les corps solides ou sur leur poudre ne doit pas se faire avec les doigts, mais avec un agitateur en verre propre ou une spatule en porcelaine. On ne doit jamais oublier que tous les sucs et tous les liquides du corps des animaux et des plantes agissent tantôt faiblement, tantôt plus activement. Ainsi la salive de personnes en bonne santé est alcaline, mais leur sueur est toujours et assez fortement acide; un papier bleu, sensible et humide, sera donc toujours rougi à la place où on l'a touché avec les doigts.

Réagissent comme acides : toutes les solutions d'acides libres organiques et inorganiques (l'acide borique seul excepté pour le curcuma); très faiblement et passagèrement, l'acide carbonique, l'acide prussique et l'acide sulfhydrique; la plus grande partie des sels que l'on nomme acides (mais cependant pas tous, par exemple, le carbonate double de soude a une réaction faiblement alcaline), enfin la plupart des sels scientifiquement neutres et même quelques sels basiques des métaux lourds, beaucoup de résines, de substances extractives et de pigments.

Réagissent comme alcalis : les oxydes hydratés des métaux alcalins et alcalino-terreux; beaucoup de sels basiques, mais pas tous; les carbonates et même les bicarbonates des alcalis; les borates, silicates et monochromates des alcalis; l'ammoniaque, son monocarbonate, son sesquicarbonate et son bicarbonate, ses sels basiques et ses types de substitution; l'oxyde de thallium; l'oxyde de mercure; l'acétate basique de plomb et les plus forts alcaloïdes naturels ou artificiels.

Pour vérifier si la réaction acide provient d'acides libres ou de sels métalliques, on verse un peu de la solution aqueuse dans un verre de montre et l'on y plonge un agitateur en verre mouillé d'une solution de soude. S'il ne se produit aucun dépôt ou si le dépôt

produit se redissout par l'agitation, il y a de l'acide libre (ou un sel acide). S'il se produit un trouble persistant, la réaction acide provient d'un sel métallique (généralement neutre).

Si la teinture de tournesol doit être conservée (pour être employée telle quelle), on fait bien d'y ajouter, par litre de teinture, une solution de 1gr d'acide salicylique dans l'alcool et de ne fermer les flacons, dans lesquels on la conserve, que d'une façon incomplète, avec de la ouate.

Spatules en platine. *Voir* Platine.

Triangles d'argile. *Voir* Platine.

Vases à mesurer. – Nous ne parlerons ici que des vases destinés à mesurer les liquides, les appareils pour mesurer les gaz sont décrits sous le titre : *Appareils à analyser les gaz.*

Les flacons ou fioles à jauger ont toutes les formes connues. Le col, au-dessus du trait, doit être aussi long que possible, car cela facilite singulièrement le mélange des liquides contenus dans le ballon. On emploie des fioles de 2lit, 1lit, 500cc, 300cc, 250cc et 100cc. Comme il a déjà été dit, on marque sur la fiole elle-même, à l'aide d'un diamant, le contenu réel obtenu par un essai, ainsi que la température correspondante.

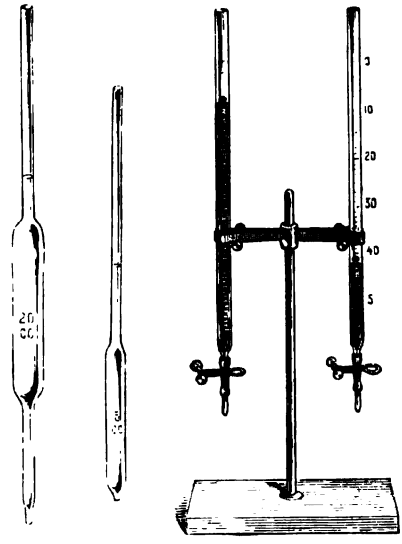
Les éprouvettes à mesurer, les éprouvettes à mélanger et les flacons à mélanger servent surtout à préparer les solutions de réactifs, à étendre les acides, etc., lorsqu'une bien grande exactitude n'est pas nécessaire, car, à cause du grand diamètre du vase, il n'est pas possible de lire aussi exactement le niveau du liquide que dans les vases précédents.

Les pipettes à corps (*fig.* 32 et 33) servent à prélever une quantité donnée de liquide. Elles doivent avoir une pointe d'immersion assez longue, pour pouvoir être employées au besoin avec des flacons à col étroit.

Pour les avoir plus courtes, ce qui est plus commode pour l'usage, on leur donne un renflement vers le milieu; le trait est placé au-dessus de ce renflement sur le col étroit. Pour pouvoir facilement fermer les pipettes avec le doigt, elles doivent — au moins les plus grandes — être un peu rétrécies en haut. On les

remplit, en aspirant, jusqu'au-dessus de la marque, on ferme avec le doigt, et, en donnant un peu d'air, on fait écouler du liquide jusqu'à ce qu'il arrive au trait. Pendant l'écoulement, on tient la pipette de telle sorte que sa pointe d'écoulement touche la paroi du vase. On emploie des pipettes de 100^{cc}, 50^{cc}, 20^{cc}, 10^{cc}, 5^{cc}, 2^{cc} et 1^{cc}. Les pipettes droites ou tubes gradués servent à aspirer des quantités quelconques de liquide, aussi sont-elles cylindriques.

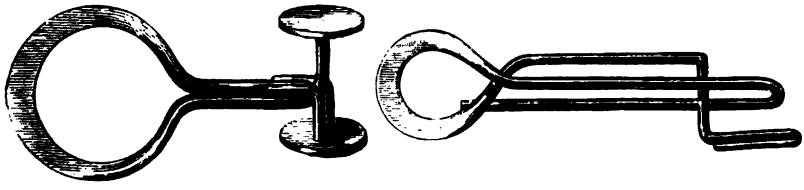
Fig. 32. Fig. 33. Fig. 34.



Les burettes servent aussi à la mesure de quantités données de liquide et sont toujours employées avec un support. La *fig.* 33 montre la burette de Mohr, qui est munie à la partie inférieure d'un tube en caoutchouc et d'un ajutage en verre.

La fermeture de la partie inférieure se fait par une pince. Dans le dessin on voit aussi un support très pratique. Les *fig.* 35 et 36 représentent les pinces de Mohr, qui ont le désagrément de ne pouvoir être placées ou retirées par le côté. Pour

Fig. 35. Fig. 36.

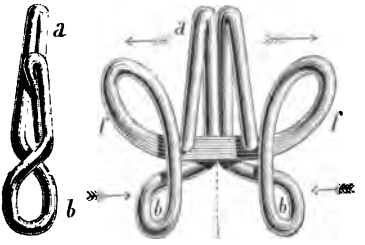


remédier à cet inconvénient, l'auteur a construit les pinces représentées *fig.* 37, 38 et 39 et qui se comprennent à simple vue. La dernière forme est surtout à recommander car elle ferme exactement, peut être facilement construite et est bien équilibrée, de sorte que la pointe de la burette pend dans la verticale.

Pour n'avoir pas à remplir la burette chaque fois à l'aide d'un entonnoir, on peut adopter la disposition de la *fig.* 40 ou se servir de la burette de Rammelsbey dessinée *fig.* 41. Les dessins ci-joints rendent toute description superflue.

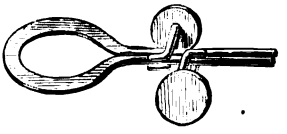
Pour les substances qui (comme la solution de caméléon)

Fig. 37.



attaquent le caoutchouc, on ne peut employer que des burettes construites entièrement en verre. Dans les burettes de Gay-Lussac

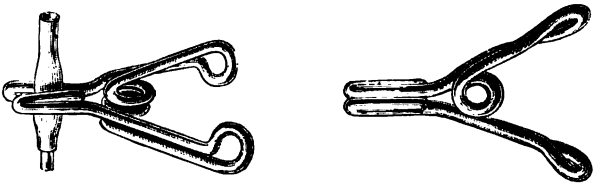
Fig. 38.



(*fig.* 42) et de Geissler (*fig.* 43), le liquide s'écoule comme d'une pissette.

Les burettes à robinet en verre sont plus commodes et surtout

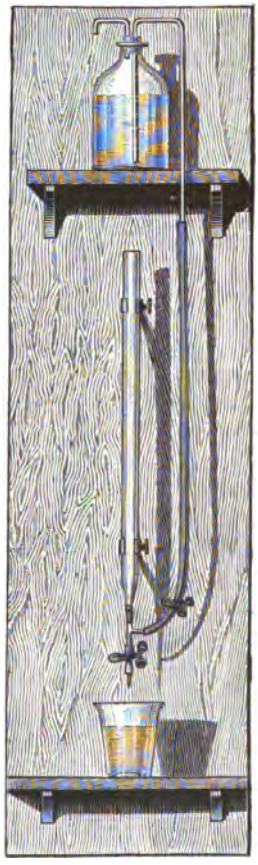
Fig. 39.



utiles pour tous les titrages. La *fig.* 44 représente une burette à robinet en verre de Geissler. Les douilles de tous les robinets en verre devraient être assez grandes pour que l'on puisse, comme le montre la *fig.* 45, placer sur leur extrémité effilée un petit

bout de tube de caoutchouc. On empêche ainsi très facilement le robinet de sauter hors de son siège.

Fig. 40.



Avant l'emploi, on doit faiblement graisser les robinets en verre. La burette à soupape de Reischauer (*fig.* 46 et 47) est aussi très commode ([1]). La tige de laiton, parallèle à la colonne du support et mobile, porte, à sa partie supérieure, une plaque-guide *d* pour le corps de burette *b*, qui, en bas, est fermé par un bouchon *a* rodé et doublement conique. A la partie supérieure du corps de la burette est adaptée une douille *f*, qui est fixée à la burette de telle façon que celle-ci est hermétiquement fermée en bas par le bouchon *ax*. En tournant, tout le corps de la burette se soulève. Pour que ce mouvement puisse se faire doucement et sûrement, la douille est taillée en forme de vis à sa partie inférieure et repose sur l'ergot *e* placé sur la plaque de guidage *d*. Si l'on tourne la burette de gauche à droite, elle est progressivement élevée par la douille sur l'ergot *e*; si l'on tourne en sens inverse, elle descend, et suivant le degré de la torsion, l'écoulement au-dessus de *ax* est plus ou moins grand.

Quand on ne se sert pas des burettes, il est bon d'en couvrir l'extrémité supérieure avec une éprouvette un peu plus large, en forme de cloche.

On emploie des burettes de 25^{cc} et de 50^{cc} de contenu et elles doivent être divisées en dixièmes de centimètre cube.

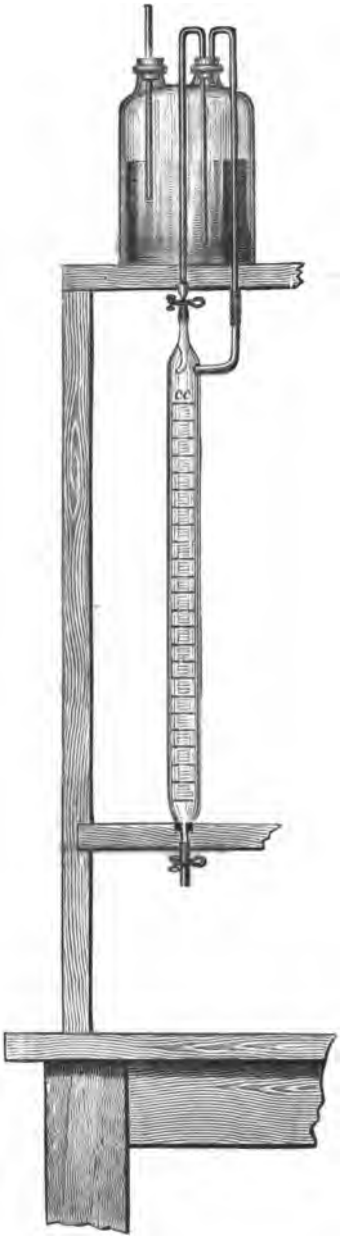
OPÉRATIONS D'ANALYSE VOLUMÉTRIQUE.

L'analyse par les poids doit séparer à l'état pur les corps qu'elle veut doser et en déterminer la quantité par des pesées directes. L'analyse volumétrique peut se passer complètement de l'isolement

---

([1]) *Ding. Pol. Journ.*, Vol. 215, p. 243; *Zeitschrift für anal. Chimie*, Vol. 14, p. 182.

Fig. 41.



du corps à doser ou, du moins, le simplifier : on mesure le volume de réactif liquide qui doit être exactement employé pour exécuter complètement une réaction donnée.

Les réactifs liquides de teneur déterminée destinés aux mesures se nomment *liqueurs titrées*.

Plus loin on parlera en détail de leur préparation et de la détermination du titre.

Suivant que les réactions qui ont lieu dans le titrage reposent sur la saturation d'acides ou de bases, ou sur des procédés d'oxydation et de réduction, ou enfin sur la formation de précipités insolubles, on distingue les analyses en analyses par *saturation*, par *oxydation*, par *réduction*, ou par *précipitation*.

Si la quantité de liqueur titrée qu'on ajoute donne immédiatement une proportion pour la quantité de substance cherchée, le dosage est *direct*. Si l'on doit ajouter un excès de liqueur titrée, puis doser cet excès à l'aide d'une seconde liqueur titrée, on dit que l'on a opéré *par différence*.

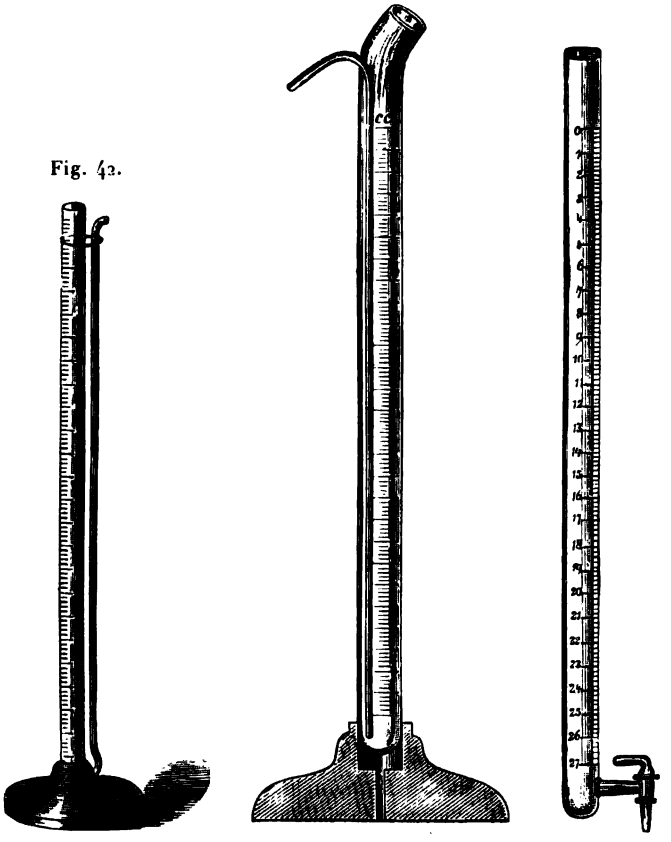
La fin de la réaction doit pouvoir être reconnue facilement, et le cas le plus favorable se produit quand il se fait une réaction colorée ou, ce qui est moins bon, quand, par l'addition ultérieure de liqueur titrée, il ne se produit plus de nouveau précipité (dans les analyses par précipitation).

Beaucoup de liqueurs titrées colorées comme le caméléon font

reconnaître immédiatement la fin de la réaction à la persistance de leur couleur. Dans d'autres dosages, il faut ajouter, à la solution

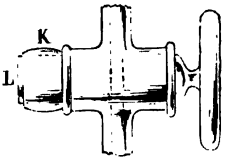
Fig. 43. Fig. 44.

Fig. 42.



du corps à essayer, certaines substances (indicatrices) qui donnent

Fig. 45.



des réactions colorées facilement reconnaissables avec la plus petite quantité de la liqueur titrée (par exemple, la teinture de

tournesol dans les analyses par saturation). Enfin, il y a une série de déterminations (analyses par pointillage, par moucheture) dans lesquelles la fin de la réaction ne peut se reconnaître qu'à l'aspect produit en mettant au contact, sur une plaque de porcelaine, une goutte de la solution titrée (on la prend avec un agitateur) et une goutte de réactif approprié.

Avant de placer la liqueur titrée ou la solution à essayer dans un vase à mesurer quel qu'il soit, ce dernier doit être nettoyé à fond.

Fig. 46.

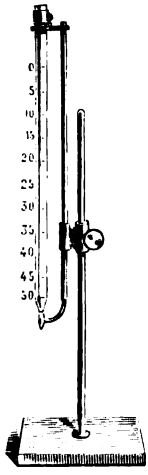
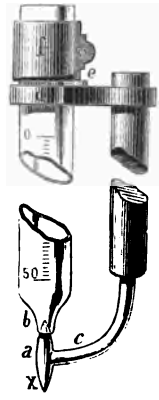


Fig. 47.



Après le lavage avec de l'eau distillée, on le rince encore deux ou trois fois avec le liquide que l'on doit y mesurer. Si une liqueur est mesurée dans un flacon à mesurer, puis versée en totalité dans un autre vase, le flacon à mesurer doit être bien rincé avec de l'eau distillée.

Si une solution est étendue dans un vase à mesurer pour être amenée à un volume donné, elle doit être intimement mélangée avec le liquide étendant en agitant vivement ou en transvasant à plusieurs reprises.

Si l'on veut séparer une solution d'un précipité pour entreprendre un dosage dans la solution, il n'est pas nécessaire de laver complètement le précipité, car, pour épargner du temps et du travail, on n'emploie au titrage qu'une partie aliquote de la liqueur filtrée. Dans ce cas, on doit se servir d'un filtre sec, c'est-à-dire non humecté.

Volumétrie.

Avec la balance, les vases à mesurer sont d'une importance particulière pour les chimistes analyseurs qui veulent se servir des méthodes volumétriques si commodes et, dans beaucoup de cas, si exactes. Sur ces récipients — suivant le but auquel ils sont destinés — sont faits un ou plusieurs traits qui indiquent le contenu cubique de tout le vase à mesurer ou de ses différentes parties.

De même que pour les poids, il n'est pas nécessaire que les vases à mesurer soient absolument exacts; une exactitude relative suffit, il faut seulement que ces vases correspondent exactement l'un avec l'autre. Ceci ne peut être obtenu d'une façon absolue et nous verrons plus loin comment, dans la pratique, on remédie à cet inconvénient.

Si les instruments à mesurer ne servent à mesurer chacun qu'un volume déterminé, on les dit *jaugés*; au cas contraire, ce sont des vases *gradués*.

Comme nous réservons pour plus loin la description des vases à mesurer, nous allons avant tout parler des précautions qui sont à prendre pour obtenir des mesures exactes. Il y a à examiner :

(*a*) L'exactitude des vases à mesurer;
(*b*) L'exactitude des lectures;
(*c*) Les différences dans l'écoulement;
(*d*) L'influence de la température.

(*a*) *Exactitude des instruments de mesure.* — Comme dans les analyses volumétriques il ne s'agit pas de mesures absolues, mais de mesures relatives, de comparaison, il est indifférent de savoir quelle est la valeur absolue de l'unité de mesure. Par contre, il est nécessaire que les différents instruments de mesure employés dans l'analyse volumétrique soient amenés en concordance les uns avec les autres, c'est-à-dire qu'ils doivent être essayés (comparés), de même que les poids. On y arrive de la façon la plus simple en pesant leur contenu.

Pour les mesures complètes (jaugeage), on remplit le vase à

mesurer avec de l'eau distillée et l'on pèse, puis on le vide et l'on pèse de nouveau. La différence entre les deux pesées donne le volume d'un vase à mesurer jaugé *à l'écoulement*.

Pour des flacons à mesurer, il est seulement nécessaire de connaître leur contenu réel. On l'obtient en pesant le flacon d'abord seul après l'avoir bien lavé et séché, puis rempli d'eau distillée jusqu'à la marque : c'est la différence des deux pesées.

Pour le jaugeage de ce vase à mesurer, comme de tous les autres aussi, on ne doit naturellement pas oublier d'indiquer la température à laquelle répond le volume mesuré, ou bien de réduire le volume à une température déterminée. Si l'on veut être très scrupuleux (mais ceci n'est indispensable que pour des travaux scientifiques tout à fait délicats), on doit encore corriger le volume de façon que la différence de poids obtenue puisse être ramenée au poids dans le vide.

On contrôle les vases à mesurer avec graduation continue, en les remplissant d'eau distillée, la faisant couler par partie dans une capsule tarée ou un gobelet de Bohême et pesant (les corrections faites comme ci-dessus). Ici, il suffit souvent de contrôler seulement des intervalles de 10 à 20 divisions et d'interpoler les divisions intermédiaires.

Pour calibrer de grands vases à mesurer, A. Gawaloski (*Chem. Ind.* 1879, p. 295) recommande le procédé suivant : une quantité pesée de carbonate de baryte pur est dissoute dans l'acide chlorhydrique pur. La solution est évaporée, la masse de sel est dissoute dans l'eau distillée à 17° C., introduite dans le vase à contrôler, et ce dernier rempli jusqu'à la marque. Si alors on enlève à l'aide d'une pipette, contrôlée par la pesée, 100^{cc} de la dissolution, si l'on ajoute de l'acide sulfurique pur et si l'on pèse le sulfate de baryte précipité, on peut, d'après ces données, calculer la capacité du vase à mesurer que l'on doit vérifier. En effet, si l'on a primitivement pesé p^{gr} de carbonate de baryte et si, dans 100^{cc} de la solution, on a trouvé q^{gr} de sulfate de baryte, le volume du vase à essayer est, attendu que 1 partie en poids de carbonate de baryte correspond à 0,84523 de sulfate, de

$$V = \frac{100\,p}{0{,}84523\,q} = \frac{118{,}311\,p}{q} \text{ centimètres cubes.}$$

Au lieu du carbonate de baryte, on peut se servir avec avantage d'une quantité pesée d'argent chimiquement pur, que l'on dissout dans de l'acide azotique et qu'on verse dans le vase en étendant ensuite jusqu'à la marque. La teneur en argent des 100^{cc} qu'on sort à la pipette peut être déterminée par l'analyse en poids (par la précipitation par le chlorure de sodium ou l'acide chlorhydrique et la pesée du chlorure d'argent qui se produit). Si l'on dispose d'une burette déjà contrôlée, la teneur en argent peut être dosée plus commodément et plus rapidement par l'analyse volumétrique, par le titrage par le sulfocyanure d'ammonium (méthode Volhard). Naturellement, cette méthode peut être appliquée à tous les autres vases à mesurer, avec de petites modifications faciles à comprendre. Les chiffres des volumes trouvés d'une manière ou de l'autre sont marqués sur les vases à l'aide d'un diamant, avec les températures correspondantes, pour les flacons à mesurer (jaugeage à l'écoulement et au contenu réel) et pour les pipettes complètes (jaugeage à l'écoulement). Pour les vases gradués, on note ces chiffres sur des tableaux particuliers.

Comme il résulte de ce qui a déjà été dit, les instruments de mesure doivent, selon l'emploi qu'on en doit faire, être vérifiés partie à l'écoulement, partie à la capacité réelle.

En ce qui concerne les limites jusqu'auxquelles on peut tolérer les erreurs de capacité des vases à mesurer, les avis diffèrent. Cependant, en général, on peut bien admettre 0,1 pour 100 du volume à mesurer comme limite d'erreur permise.

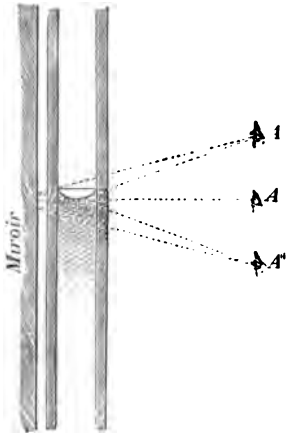
On peut, dans des cas très-délicats, supprimer toute tolérance et admettre dans le calcul le volume réellement trouvé; l'exactitude du dosage devra naturellement dépendre de la sensibilité de la balance qui est employée au contrôle des vases à mesurer. Si l'on peut, par exemple, employer (pour les pipettes et les burettes) une balance qui accuse encore $0^{gr},0001$, on peut jauger exactement ces vaisseaux jusqu'à $0^{cc},0001$.

Pour le contrôle, de même que pour l'emploi des vases à mesurer, on doit encore faire attention à la manière de lire et de faire couler le liquide; nous allons en dire quelques mots.

(*b*) *La lecture.* — Pour obtenir dans la lecture une aussi grande exactitude que possible, les traits sur les vases doivent être très

fins et doivent être tracés autant que possible perpendiculairement à l'axe du vaisseau. Pour les flacons et les pipettes, la marque consiste d'habitude en un trait qui fait tout le tour du col; pour les autres vases à mesurer, le trait n'est tracé que d'un côté. Ce n'est que pour les liqueurs titrées non transparentes (comme une solution de caméléon fortement concentrée) (1) qu'on fait la lecture au bord supérieur du liquide; dans tous les autres cas, on lit au point le plus bas du ménisque. Si la marque court tout autour, il n'y a pas

Fig. 48.



à redouter d'erreur de parallaxe, si l'on place l'œil à une hauteur telle qu'on voie la marque comme un simple trait. Il en est autrement pour les marques qui n'existent que d'un seul côté. Pour éviter dans ce cas une erreur de parallaxe, il faut que l'œil de l'observateur et le point le plus bas du ménisque se trouvent dans un même plan horizontal. On atteint ce but quand, derrière l'instrument de mesure (*fig.* 48), se trouve un miroir placé verticalement et que l'observateur déplace son œil jusqu'à ce qu'il ne voie plus l'image du ménisque dans le miroir (Position *A*). Si l'œil est trop haut (par exemple en *A'*), l'image dans le miroir apparaît au-

(1) On peut cependant facilement l'étendre assez, pour qu'elle devienne suffisamment transparente

dessus du point le plus bas du ménisque et au-dessus s'il est trop bas (par exemple en A'').

Mohr indique d'une façon remarquable dans son *Manuel de la méthode de titrage chimique analytique,* les moyens à employer pour rendre le ménisque plus facilement visible.

Si l'on considère un tube de verre, d'un diamètre extérieur d'environ $0^m,027$ rempli d'eau en partie, l'apparence est à peu près celle de la *fig.* 49. On aperçoit deux lignes concaves, qui sont

Fig. 49. Fig. 50. Fig. 51.

fermées en haut par des cordes d'arc. Tout est assez trouble et indistinct.

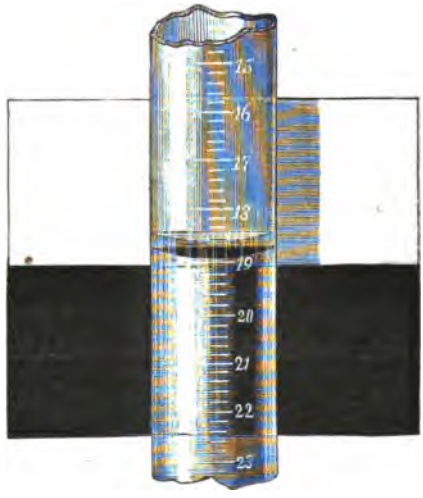
Si l'on regarde le même tube contre une paroi éclairée, il apparaît comme dans la *fig.* 50. Les deux lignes concaves enferment un espace sombre, qui, en haut, est couvert par une corde claire. Les objets sombres, derrière le verre, reproduisent leurs images sur la partie opposée, dans les parties vides du tube mieux que dans celles qui sont remplies d'eau. Le point le plus bas du ménisque apparaît sombre contre clair. Mais, comme on ne peut pas disposer partout d'une paroi nettement éclairée, il est bon de s'en rendre indépendant. Si l'on place une feuille de papier blanc, dans un bon éclairage, derrière un tube en verre à demi rempli, on a l'apparence de la *fig.* 51. Les arcs couverts par les cordes apparaissent blancs, et la bande, par contre, sombre.

Si, maintenant, on place un morceau de papier noir brillant

sur un autre morceau de papier à dessiner bien blanc et si l'on approche la limite du noir et du blanc, le noir en dessous, jusqu'à $0^m,002$ ou $0^m,003$ du point le plus bas du ménisque, ce ménisque se reproduit en noir de charbon contre le fond blanc et l'on a la lecture la plus précise (*fig.* 52). Si l'on place le papier noir en haut et la limite des deux papiers au même endroit, le ménisque apparaît blanc contre le fond noir. Le premier mode de lecture est cependant le plus commode et le plus précis.

Si on laisse le papier blanc complètement de côté et n'em-

Fig. 52.



ploie que le papier noir, on peut, en même temps, employer aussi la lecture par réflexion et l'on obtient les résultats les plus exacts.

Cependant un si haut degré d'exactitude n'est nécessaire que dans des cas exceptionnels et, avec quelque exercice, on peut opérer de très bonnes lectures sans miroir.

Pour obvier à l'incertitude des lectures, Erdmann a construit le flotteur qui porte son nom et dont le dessin, donné dans la *fig.* 34, rend toute description superflue. Pour les burettes larges, on peut le recommander, mais il n'est pas utilisable pour des tubes

étroits. Lorsque les traits de division sont très fins et très nets, on peut fort bien s'en passer.

(*c*) *L'écoulement.* — Quand on calibre les vases gradués à l'écoulement, on peut avoir fait usage des procédés suivants :

1° Calibrage par écoulement libre;

2° Calibrage par nivellement;

3° Calibrage par écoulement et soufflage.

Les trois méthodes ne peuvent, dans la pratique, trouver d'emploi que pour les pipettes, la troisième est exclue pour les burettes et les pipettes graduées; la première et la troisième sont exclues pour les flacons jaugés. Sur ces méthodes de calibrage, Mohr dit ce qui suit :

« Dans la première méthode, on place la pipette verticalement et on laisse tranquillement couler. Les gouttes qui restent dans la pipette sont retirées avec elle et ne font pas partie du liquide actif. Cette méthode présente l'inconvénient suivant :

» En ôtant la pipette, on laisse facilement tomber une de ces gouttes sur la table et l'écoulement, vers la fin, est très lent. L'obstacle provient de la cohésion des gouttes qui se forment à la pointe. Si l'on fait disparaître cette cohésion soit en touchant de la pointe de la pipette la paroi humide, soit en la plongeant légèrement dans le liquide, l'écoulement est beaucoup plus rapide, et l'on peut enlever la pipette vidée sans perdre une seule goutte. Dans un essai, on a observé un liquide rémanent de $0^{gr},080$, dans un autre de $0^{gr},0825$ d'eau à 14° R. Enfin, ayant chassé, en soufflant, les dernières gouttes de liquide, on a trouvé pour trois recherches : $0^{gr},0205$, $0^{gr},0175$ et $0^{gr},017$. On pourrait donc avoir trois marques différentes : la plus élevée pour l'écoulement libre, la seconde pour l'écoulement avec contact contre une paroi humide, et la plus basse pour le cas où l'on chasse le liquide en soufflant. »

La seconde méthode d'écoulement est surtout à conseiller, parce qu'elle donne les moindres différences dans la quantité du liquide écoulé. En faisant des prises successives avec la même pipette, les différences pour une pipette de 10^{cc} vont jusqu'à $0^{gr},01$ d'eau distillée, et, pour une pipette de 50^{cc}, jusqu'à $0^{gr},04$.

En répétant la même opération avec contact de la paroi, Mulder

a obtenu, avec une pipette de 100cc, des différences de 0gr,020 à 0gr,040. Un autre chimiste, qu'il fit aussi pipetter avec de l'eau à 15°,5 C., a obtenu les quantités écoulées suivantes :

gr
99,945
99,957
99,9575
99,965
99,979
99,988

Les différences vont jusqu'à 0gr,043 ou, en moyenne, 0gr,0243. La raison de ces variations est évidemment dans les vibrations du liquide dans l'intérieur de la pipette. Lorsque le contenu du corps de la pipette s'est presque vidé, par suite des secousses inévitables, un peu de liquide est projeté dans la partie inférieure de la panse de la pipette, liquide qui ne s'écoule qu'après coup.

Dans une pipette à bon écoulement, cet écoulement rétrospectif, si toutefois il se produit, doit nécessiter toujours le même nombre de secondes pour que l'instrument soit parfait.

Si l'on place la pipette dans un support et si on la munit d'un robinet (à la partie supérieure ou à la partie inférieure), les différences d'écoulement sont notablement réduites.

Ainsi Mulder a obtenu, pour différentes pipettes, les quantités écoulées suivantes :

	gr
A 5° C.	100,360
	100,358
Différence.....	0,002

	gr
A 10° C.	100,345
	100,342
Différence.....	0,003

	gr
A 15° C.	100,441
	100,438
	100,437
Différence maximum.	0,004
Différence moyenne..	0,0035

	gr
A 20° C. pour une pipette ..	100,150
	100,150
Différence.....	0,000

A la même température, avec une autre pipette :

	gr
	100,184
	100,180
Différence.....	0,004

On obtiendrait des résultats encore plus exacts si l'on mettait aux pipettes une marque en haut et en bas et si, en outre, on ajoutait un robinet, car l'écoulement postérieur des gouttes pourrait ainsi être complètement évité.

Pour les burettes, les différences d'écoulement sont les mêmes que pour les pipettes placées à demeure. Mais il y a, dans ce cas, à considérer un autre inconvénient : l'adhésion du liquide à la paroi de verre. En effet, si l'on a fait écouler le liquide d'une burette et si l'on en a noté de suite la hauteur, on trouve qu'au bout d'un certain temps son niveau s'est élevé. Cela tient à ce que, dans l'écoulement, une couche de liquide est restée adhérente aux parois du verre, puis en redescendant elle a, au bout de quelque temps, élevé visiblement le niveau du liquide.

La quantité de liquide qui s'écoule de la sorte dépend donc du temps qui s'est passé depuis qu'on a produit l'écoulement, de la surface mouillée (par conséquent du diamètre de la burette), de la densité et de la viscosité du liquide que l'on emploie.

L'auteur a fait à ce sujet des expériences (1) pour lesquelles les burettes employées ont été dégraissées avec une lessive d'alcali caustique, afin d'empêcher la suspension de gouttes à la partie intérieure des tubes (ce que l'on devrait toujours faire), puis lavées avec de l'eau distillée et, en dernier lieu, avec le liquide servant à l'expérience. On a déterminé le diamètre intérieur des burettes, la température du liquide (et des burettes, car ces dernières sont restées longtemps remplies de liquide pour acquérir la même tem-

(1) *Œster. Zeitsch. f. Bg.-u. Httw.*, 1884.

pérature) ainsi que la densité du liquide employé. On a évalué les centièmes de centimètre cube de liquide dans les burettes graduées en dixièmes de centimètre cube. Les résultats obtenus sont les suivants :

I. — Liquide employé : eau distillée.

CALIBRE DE LA BURETTE : 13mm. — TEMPÉRATURE : 16°,5 C.

NOMBRE DE MINUTES au bout desquelles s'est produite l'augmentation du liquide.	AUGMENTATION APRÈS UN ÉCOULEMENT DE : 50cc — Centimètres cubes.			Moyennes d'augmentation.	24cc,7 — Centim. cubes.	25cc — Centim. cubes.	Moyennes d'augmentation.
1 Minute	0,04	0,04	0,03	0,037	0,02	0,02	0,020
2 Minutes	0,08	0,09	0,06	0,077	0,04	0,03	0,035
3 »	0,10	0,10	0,08	0,097	0,06	0,03	0,055
4 »	0,10	0,10	0,08	0,097	0,06	0,05	0,055
5 »	0,10	0,10	0,08	0,097	0,06	0,05	0,055
10 »	0,10	0,10	0,08	0,097	0,06	0,05	0,055

II. — Liquide employé : eau distillée.

CALIBRE : 10mm,5. — TEMPÉRATURE : 17°,5 C.

NOMBRE DE MINUTES au bout desquelles s'est produite l'augmentation du liquide.	AUGMENTATION après un écoulement de 25cc. — Centimètres cubes.		MOYENNES d'augmentation.	OBSERVATIONS.
½ minute	0,10	00,9	0,095	Pourquoi ces chiffres sont-ils si élevés, comparativement à ceux du Tableau précédent ? C'est inexplicable. D'après le rapport des surfaces de verre mouillées, ils n'auraient dû être plus grands que de 50 pour 100 environ.
1 »	0,12	0,11	0,115	
1 ½ minutes	0,15	0,15	0,150	
2 »	0,18	0,17	0,175	
2 ½ »	0,19	0,18	0,185	
3 »	0,19	0,19	0,190	
3 ½ »	0,19	0,19	0,190	
10 »	0,19	0,19	0,190	

III. — Liquide employé : alcool (densité : 0,8032).

CALIBRE DE LA BURETTE : 13mm. — TEMPÉRATURE : 18° C.

NOMBRE DE MINUTES au bout desquelles s'est produite l'augmentation du liquide.	AUGMENTATION Après un écoulement de 50cc. Centimètres cubes.		MOYENNES d'augmentation.
½ minute	0,05	0,04	0,045
1 »	0,10	0,09	0,095
1 ½ minutes	0,14	0,13	0,135
2 »	0,14	0,14	0,140
2 ½ »	0,15	0,14	0,145
3 »	0,16	0,17	0,160
3 ½ »	0,16	0,17	0,165
10 »	0,16	0,17	0,165

IV. — Liquide employé : acide sulfurique concentré (densité : 1,7102).

CALIBRE DE LA BURETTE : 13mm. — TEMPÉRATURE : 18° C.

Après un écoulement de 50cc, l'élévation du niveau du liquide a été après :

½ minute.....	0cc,10	4 ½ minutes.....	0cc,42
1 »	0 ,20	5 »	0 ,43
1 ½ minutes.....	0 ,27	5 ½ »	0 ,44
2 » ...	0 ,30	6 »	0 ,48
2 ½ »	0 ,34	7 »	0 ,49
3 »	0 ,39	8 »	0 ,50
3 ½ » ...	0 ,40	9 »	0 ,50
4 »	0 ,41	10 »	0 ,50

L'irrégularité de l'élévation du niveau du liquide dans cette dernière expérience provient de ce que, à cause de la viscosité de l'acide sulfurique, il se forme de vraies gouttes sur les parois du vaisseau ; ces gouttes en descendant subitement, amènent une forte élévation du niveau du liquide.

Comme on n'emploie guère comme liqueurs titrées que des liquides ayant à peu près la même densité, la même consistance que l'eau, il résulte des expériences qui viennent d'être relatées, que l'on peut facilement éviter l'erreur résultant de l'adhérence du liquide aux parois du verre, en laissant passer 3 minutes après la titration, avant de lire le niveau du liquide.

Pour les carafes jaugées, la surface intérieure est si grande que les différences dans la quantité d'écoulement du même vase prennent des proportions inadmissibles. Une mesure par écoulement devient tout à fait illusoire. De tels vases jaugés ne doivent donc être pris que pour leur volume réel et n'être employés qu'en tenant compte de ces observations.

(*d*) *Influence de la température.* — L'influence de la température sur la mesure des liquides est évidente, soit par la dilatation des liquides, soit par celle des vases. Ces dilatations se compensent, partiellement, il est vrai, mais pas complètement. En effet, tandis que le volume du liquide croît avec la température, celui de l'espace contenant du vase croît aussi un peu. L'extension que le liquide subit réellement pour une augmentation de température donnée, se nomme sa *dilatation absolue,* tandis que celle que l'on peut lire directement sur le vase dans lequel le liquide est contenu (et qui résulte, par conséquent, de la différence entre la dilatation absolue du liquide et celle du volume du vase) se nomme la *dilatation apparente.*

Si l'on désigne par t la température initiale (c'est-à-dire celle qui correspond au volume indiqué sur le vase à mesurer), par t_1 la température pendant l'expérience, par V le volume du vase et du liquide à la température t, par α le coefficient de dilatation cubique du liquide, par γ celui du vase, on a

Le volume initial commun du vase et du liquide à t^0 C..... $= V_t$.

Le volume absolu du liquide à t_1^0 C..... $= V'_{t_1} = V_0 [1 + \alpha (t_1 - t)]$.

Le volume du vase à t_1^0 C .... $= V''_{t_1} = V_0 [1 + \gamma (t_1 - t)]$.

Le volume apparent du liquide

à t_1^0 C..... ..... $v = V^0[1 + \alpha(t_1 - t)] - V_0[1 + \gamma(t_1 - t)]$

$$= V_0(\alpha - \gamma)(t_1 - t).$$

En conséquence, si l'on admet comme connu le volume apparent v du liquide à t^0 C, le volume absolu du liquide réduit à la température fondamentale t^0 C sera

$$V_0 = \frac{v}{(\alpha - \gamma)(t_1 - t)}.$$

Cette équation peut donc servir à corriger des mesures de liquide faites à température quelconque.

Le coefficient de dilatation cubique moyen des vases de verre est très variable suivant la nature du verre et la forme du vase. Il oscille, d'après les expériences, entre 0,00003 et 0,00002, et l'on devrait le déterminer à nouveau pour chaque vase. Cependant, dans tous les cas où il s'agit surtout de faire une correction de température, il doit suffire de poser

$$\gamma = 0,000025.$$

Comme les liqueurs titrées, en général, sont des solutions très étendues, dont la densité s'écarte à peine celle de l'eau, il suffit, dans la plupart des cas, de faire entrer en compte la dilatation de l'eau dans la correction. C'est dans ce but que la Table suivante des densités et volumes de l'eau a été établie par Rosetti.

Table des densités et des volumes de l'eau, d'après Rosetti.

t° C.	DENSITÉS d	VOLUMES v	t° C.	DENSITÉS d	VOLUMES v
0	0,999871	1,000092	31	0,99547	1,00455
1	0,999928	1,000072	32	0,99517	1,00486
2	0,999969	1,000031	33	0,99485	1,00518
3	0,999991	1,000009	34	0,99452	1,00551
4	1,000000	1,000000	35	0,99418	1,00586
5	0,999990	1,000010	36	0,99383	1,00621
6	0,999970	1,000030	37	0,99347	1,00657
7	0,999933	1,000067	38	0,99310	1,00694
8	0,999886	1,000114	39	0,99270	1,00732
9	0,999824	1,000176	40	0,99235	1,00770
10	0,999777	1,000253	41	0,99197	1,00809
11	0,999655	1,000345	42	0,99158	1,00849
12	0,999549	1,000451	43	0,99118	1,00889
13	0,999430	1,000570	44	0,99078	1,00929
14	0,999299	1,000701	45	0,99037	1,00971
15	0,999160	1,000841	46	0,98996	1,01014
16	0,999002	1,000999	47	0,98954	1,01057
17	0,998841	1,001160	48	0,98910	1,01101
18	0,998654	1,001348	49	0,98865	1,01148
19	0,998460	1,001542	50	0,98819	1,01195
20	0,998259	1,001744	55	0,98581	1,01439
21	0,998047	1,001957	60	0,98338	1,01691
22	0,997828	1,002177	65	0,98074	1,01964
23	0,997601	1,002405	70	0,97794	1,02256
24	0,997367	1,002641	75	0,97498	1,02566
25	0,997120	1,002888	80	0,97194	1,02887
26	0,996866	1,003144	85	0,96879	1,03221
27	0,996603	1,003408	90	0,96556	1,03567
28	0,996331	1,003682	95	0,96219	1,03931
29	0,996051	1,003965	100	0,95886	1,04312
30	0,995765	1,004253			

Comme point de comparaison, voici encore quelques chiffres sur la dilatation de l'eau de mer, pour lesquels le volume a été pris à la température de 15° C. comme unité.

t° C.	MÉLANGE D'EAU DE MER ET D'EAU PURE, d'une densité de 1,0089 à 15° C., d'après Mulder. DILATATION :	EAU DE MER PRÉPARÉE ARTIFICIELLEMENT par Gmelin, avec teneur en sel de 3,7 pour 100 et un poids spécifique de 1,0276, d'après Munke. DILATATION :
5	— 0,0010	— 0,00147
10	— 0,0005	— 0,00089
15	0,0000	0,00000
20	— 0,0009	+ 0,00115
25	— 0,0019	+ 0,00253

Enfin quelques données sur la dilatation des liqueurs titrées peuvent encore trouver ici leur place.

Dilatation de la solution de sel marin, d'après Mulder.

(0gr,54141 DE CHLORURE DE SODIUM DANS 100cc).

t° C.	DILATATION DE LA SOLUTION DE SEL MARIN	
	Apparente.	Réelle.
5	— 0,000724	— 0,00096
10	— 0,000505	— 0,00062
15	0,000000	0,00000
20	+ 0,000754	+ 0,00087
25	+ 0,001780	+ 0,00206

Dilatation de quelques liqueurs titrées suivant la température, d'après A. Schulze.

(*Journal de Frésénius*, 1882, p. 167).

t° C.	ACIDE oxalique normal.	ACIDE chlorhydr. normal.	ACIDE azotique normal.	ACIDE sulfurique normal.	CARBONATE de soude normal.	SOLUTION normale de soude.	EAU dans le verre.	t° C.
5	+ 0,0018	+ 0,0017	+ 0,0026	+ 0,0025	+ 0,0026	+ 0,0028	+ 0.0009	5
6	17	16	25	24	25	26	9	6
7	16	15	23	22	23	24	9	7
8	15	14	21	21	21	22	9	8
9	14	13	19	19	19	20	8	9
10	13	12	17	17	17	18	8	10
11	12	11	15	15	15	16	7	11
12	10	9	13	13	13	14	7	12
13	8	8	11	11	11	11	6	13
14	7	6	9	9	9	9	5	14
15	5	5	6	6	6	6	3	15
16	3	3	4	4	4	4	2	16
17	1	1	1	1	1	1	1	17
17,5	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	17,5
18	— 0,0001	— 0,0001	— 0,0001	— 0,0001	— 0,0001	— 0,0001	— 0,0001	18
19	3	3	4	4	4	4	2	19
20	6	5	7	7	7	7	4	20
21	8	7	10	10	9	10	6	21
22	10	9	12	12	12	13	8	22
23	13	12	15	15	15	16	10	23
24	16	14	18	18	18	19	12	24

Le Tableau ci-dessus, qui correspond aux liquides normaux indiqués, bien préparés, et à 17°,5 C., donne la correction pour 1cc de liquide. On opère donc la correction, en ajoutant, aux centimètres cubes de liqueur titrée employés, le produit du nombre de centimètres cubes employés par le facteur donné par le Tableau (en tenant compte du signe qui précède). Si l'on a, par exemple, fait un titrage à 12° C., et employé 21cc d'acide sulfurique normal, on a à mettre en compte $21 + 21 \times 0,0013 = 21^{cc},0273$ d'acide normal à 17°,5. Si, par contre, les 21cc d'acide normal avaient été employés à 24° C., ils représenteraient

$$21 - 21 \times 0,0010 = 21 - 0,0378 = 20^{cc},9422$$

d'acide à 17°,5. Si l'on avait titré avec de l'acide sulfurique normal, une fois à 12° C., l'autre fois à 24° C., et employé la première fois 19cc,974, la seconde fois 20cc,036 (chiffres qui correspondent tous deux exactement à 20cc d'acide normal à 17°,5), et si l'on n'avait apporté aucune correction pour la température, les deux déterminations donneraient une différence de

$$\frac{100\,(20,036 - 19,974)}{19,974} = 0,31 \text{ pour } 100.$$

Cependant toutes ces corrections ne remédient pas encore à l'influence exacte de la température sur la précision de la mesure de liquides : il y a encore un cas à considérer. Mulder (1) dit :

Qu'est-ce qui nous garantit que l'adhésion des liquides aux parois du verre et l'adhésion des particules de liquide entre elles pendant l'écoulement ne sont pas différentes aux diverses températures? Et même si l'on ne peut pas admettre que, entre 5° et 25° C., il se produise de très importantes différences, cependant la chose est de trop grande importance pour qu'on ne l'examine pas de plus près.

Si, par exemple, à cause de la grande densité du liquide pour des températures inférieures à 15° C., il adhère plus de liqueur normale au verre qu'à 15° C., température pour laquelle la pipette a été établie avec 100cc d'eau, la correction pour les températures inférieures à 15° devrait être plus faible que celle qui est indiquée plus haut. Si, par contre, pour des températures plus élevées que 15° C., il reste, pendant l'écoulement, moins de liquide adhérent à la pipette, les corrections indiquées plus haut

(1) Dr Chr. Grimm. *La methode d'essai de l'argent,* édition allemande, p. 136.

deviennent aussi plus faibles qu'il n'est signalé, puisqu'on n'a tenu compte que des dilatations du liquide et du verre.

Trois voies se présentent pour examiner cette question d'une façon plus précise. On pourrait, en effet, aspirer par la pipette et faire couler de la solution normale à 5, 10, 15, 20 et 25° C., et, (*a*), peser la quantité écoulée, (*b*), peser la pipette sèche et la peser avec le liquide qui y est resté après l'expérience, (*c*), à ces températures faire des essais d'argent avec de l'argent pur. Gay-Lussac s'est servi de la première méthode et a fait observer très justement que l'on ne peut obtenir un résultat certain que si l'on recherche de quelle manière la solution normale doit toujours être employée.

L'exécution de ces trois observations n'offre aucune difficulté, seulement la première rend la seconde au moins superflue. On a donc pris soin que la pipette aussi bien que son contenu atteignent les cinq températures indiquées. La pipette a été remplie de solution normale à 5°, la température de la chambre étant de 14° C., on a fait couler le liquide de la pipette à différentes reprises jusqu'à ce que la température du liquide qui s'écoule restât constante; on maintenait la liqueur normale elle-même à 5° C. Pour obtenir ce résultat, il suffit de remplir six fois de suite la pipette. Après cela, on remplit la pipette, qui, pendant l'expérience, ne doit pas être touchée avec les mains [1], on fait couler le contenu dans un verre et l'on détermine le poids de la solution écoulée. On opère exactement de même pour des températures au-dessus de celles de l'espace ambiant et l'on ne pèse le contenu de la pipette que, lorsque, après des écoulements répétés, les parties qui coulent les premières ne font plus baisser le thermomètre.

Dans deux séries de recherches, j'ai obtenu les résultats suivants :

Température de la pipette et de la solution normale	Quantités en plus ou en moins en millièmes, qui se sont écoulées de la pipette. I.	II.	Quantités en milièmes d'après la différence des dilatations de la solution normale et du verre.	Correction d'après Gay-Lussac.
5° C.	+ 0.55	0.57	+ 0.725	+ 0.1
10	+ 0.40	0.44	+ 0.50	+ 0.2
15	0	0	0	0
20	— 0.70	0.72	— 0.75	— 0.6
25	— 1.74	1.75	— 1.775	— 1.6

Nous voyons donc que l'adhésion du liquide au verre, ainsi que celle des particules liquides entre elles, exercent une influence appréciable...

Il est hors de question que cette influence soit assez petite et réellement à négliger dans tous les cas pratiques. Nous avons cependant cru devoir en parler plus en détail, d'une part, pour,

---

[1] Elle est fixée à un support.

fidèle à notre but, discuter autant que possible toutes les sources d'erreur des analyses, d'autre part, pour donner, précisément par les recherches citées de Mulder, une estimation des erreurs auxquelles on s'expose. Comme il a déjà été rappelé, nous ne voulons pas soutenir, en parlant des sources d'erreurs analytiques, que *dans tous les cas* on doit effectuer des corrections ou employer des précautions toutes particulières. Nous voulons seulement signaler les moyens par lesquels les erreurs d'analyse peuvent être réduites dans des cas spéciaux. Pour les cas ordinaires, il nous suffit d'indiquer comment on peut se rendre compte de la grandeur des erreurs possibles.

L'action de la température s'élimine on ne peut plus facilement en exécutant immédiatement avant le titrage, c'est-à-dire à la même température, une préparation de liqueur titrée.

DEUXIÈME PARTIE.

RÉACTIFS.

DEUXIÈME PARTIE.

RÉACTIFS

(rangés par ordre alphabétique).

Acétate d'ammoniaque, $C^2H^3O, OAzH^4$. On peut se le procurer complètement pur.

Acétate de plomb, $Pb(C^2H^3O^2)^2 + 3H^2O$. D'une pureté suffisante dans le commerce. Solution 1 : 10. Cette solution doit être claire; entièrement précipitable par H^2S et, après saturation par $(NH^4)^2CO^3$, elle ne doit présenter aucune coloration bleue (de Cu).

Acétate de soude, $NaC^2H^3O^2 + 6H^2O$. Dans le commerce; doit être incolore et libre de matières empyreumatiques (voyez *Acide acétique*) et d'acides inorganiques. Solution 1 : 10.

Acide acétique, $C^2H^4O^2$. Dans le commerce. Densité = 1,038; incolore; s'évaporant sans résidu. Ne doit donner de trouble ni par H^2S, $BaCl^2$, $AgAzO^3$, ni (après neutralisation) par AzH^4SH; ne doit pas décolorer, en chauffant, la solution d'indigo et, après la neutralisation, ne doit pas décolorer une goutte de $KMnO^4$, ni, après quelque temps, produire avec elle un précipité.

Acide azotique, $HAzO^3$. Dans le commerce; incolore; à l'évaporation sans résidu; densité 1,38; ne doit contenir ni chlore, ni acide sulfurique, ni sels d'argent. On emploie l'acide concentré et celui d'une densité de 1,2.

Acide chlorhydrique (acide muriatique), HCl. Dans le commerce. Densité 1,11 à 1,12; incolore; s'évaporant sans résidu; ne

bleuit pas l'empois d'amidon à l'iodure de potassium. On l'emploie concentré et étendu (1^{vol} HCl avec $1^{vol}\frac{1}{4}$ d'eau).

Acide chlorhydrique bromé. S'obtient par la dissolution du brome dans HCl.

Acide chromique, CrO^3. Dans le commerce.

Acide fluorhydrique, $H\overset{\prime}{F}$ ou $H^2\overset{\prime\prime}{F}$. Dans le commerce; sans résidu; volatil.

Acide muriatique. Voyez *Acide chlorhydrique*.

Acide phosphorique anhydre, P^2O^5, et **acide phosphorique vitreux,** HPO^3. Le mieux est de les acheter tout préparés.

Acide pyrogallique, $C^6H^3(OH)^3$. Dans le commerce.

Acide sulfurique, H^2SO^4. Dans le commerce; incolore; s'évapore sans résidu; ne contient ni oxyde de plomb ni oxyde d'azote et, étendu 20 fois d'eau, ne bleuit pas l'empois d'amidon à l'iodure de potassium. L'hydrogène produit avec lui ne doit pas contenir d'arsenic. On emploie :

(*a*) L'acide concentré;

(*b*) De l'acide d'une densité de 1,4 à 1,6, que l'on obtient en mélangeant des volumes égaux d'acide concentré et d'eau;

(*c*) L'acide étendu (1^{vol} d'acide concentré et 5^{vol} d'eau).

Acide tartrique, $C^4H^6O^6$. Suffisamment pur dans le commerce.

Alcool absolu. C^2H^5, OH. Se trouve dans le commerce; doit s'évaporer sans résidu; frotté entre les mains ne doit sentir ni le méthylène, ni l'alcool amylique; poids spécifique, au plus 0,810.

Alcool ordinaire. Dans le commerce. Sert comme l'alcool à brûler.

Ammoniaque, AzH^4OH. Se trouve dans le commerce; densité = 0,96; incolore; s'évaporant sans résidu quand on chauffe; ne

doit pas donner de trouble avec la solution de $CaCl^2$. Pour certains titrages, elle doit être traitée par $K^2Mn^2O^8$ jusqu'à faible coloration rose persistante, et alors elle doit porter une indication attestant la présence de la potasse. Enfin, elle doit être exempte de produits de la distillation sèche (goudrons, etc.).

Azotate d'argent, $AgAzO^3$. Dans le commerce, ou bien peut se préparer en dissolvant de l'argent pur dans de l'acide azotique et évaporant à siccité. Il ne doit pas contenir de cuivre.

Baryte hydratée, $Ba(OH)^2$ (hydroxyde de baryum). Dans le commerce. Vérification comme pour le suivant. Solution 1 : 20.

Baryum (oxyde de), BaO. Dans le commerce. Après précipitation par l'acide sulfurique pur et filtration, la liqueur filtrée ne doit pas être troublée par l'alcool ni laisser de résidu lorsqu'on évapore à siccité.

Bicarbonate de soude, $NaHCO^3$. Se trouve absolument pur dans le commerce.

Bichromate de potasse, $K^2Cr^2O^7$. Dans le commerce; contient souvent du sulfate. Solution 1 : 10.

Bioxyde d'hydrogène, H^2O^2. S'obtient de préférence en introduisant, dans de l'acide chlorhydrique très étendu, du peroxyde de baryum pur, par petites parties et en remuant continuellement.

Brome. Dans le commerce.

Caméléon. Voyez *Permanganate de potasse.*

Carbonate d'ammoniaque, $CO^3(AzH^4)^2$. Dans le commerce; s'évapore sans résidu; ne doit être troublé ni par H^2S, ni, dans une solution, par l'acide azotique, par $AgAzO^3$ ou $BaCl^2$. Solution 1 : 4 avec addition d'une partie d'ammoniaque de 0,88 de poids spécifique.

Carbonate de baryte, $BaCO^3$. Dans le commerce. Examen

comme pour la baryte après dissolution dans HCl ou dans l'acide acétique.

Carbonate de soude, Na^2CO^3. Dans le commerce, ou bien s'obtient en calcinant le bicarbonate de soude dans une capsule de platine ou de porcelaine.

Carbonate de soude et de potasse. Dans le commerce. Vérification comme pour le carbonate de soude. Une solution d'oxydule de fer et un excès d'HCl ne doivent pas donner de coloration vert bleu et, après un long repos, ne doivent pas donner de précipité bleu (cyanogène).

Chaux sodée. Se trouve dans le commerce. On peut la préparer en éteignant de la chaux vive avec assez de lessive de soude pour que 1 partie de NaOH corresponde à 2 parties de CaO; ensuite on l'amène à siccité dans des vases en fer; le résidu est faiblement calciné pendant 1 heure ou 2 heures dans des creusets de fer ou de Hesse, réduit en poudre grossière, dans un mortier en fer pendant qu'il est encore chaud, et conservé dans des vases en verre fermant bien.

Chlorate de potasse, $KClO^3$. Dans le commerce.

Chlorure d'ammonium, AzH^4Cl (sel ammoniac). Dans le commerce. S'il contient un peu de fer, on traite la solution bouillante par l'ammoniaque et l'on filtre. Solution 1 : 8.

Chlorure d'antimoine, $SbCl^3$. (*Voyez* le dosage du manganèse dans l'*Examen du fer et de l'acier*).

Chlorure de baryum, $BaCl^2$. Dans le commerce. Neutre; pas de coloration ni de précipitation soit par H^2S, soit par AzH^4SH. Après précipitation par H^2SO^4, la liqueur filtrée peut s'évaporer sans résidu. Solution 1 : 10.

Chlorure de calcium, $CaCl^2 + 6H^2O$. Peut s'acheter ou bien se préparer en dissolvant du marbre dans HCl, précipitant par l'ammoniaque, filtrant, précipitant par Na^2CO^3, filtrant, lavant,

dissolvant le résidu dans HCl et évaporant pour faire cristalliser. En fondant, on obtient le sel anhydre $CaCl^2$. Comme ce dernier n'a pas besoin d'être pur, on peut facilement l'avoir dans le commerce.

Chlorure cuivreux, Cu^2Cl^2. En solution ammoniacale; s'obtient en agitant parties égales d'ammoniaque et de solution de sel ammoniac avec de la tournure de cuivre calciné, jusqu'à ec qu'on obtienne une couleur bleue intense.

Chlorure cuivrique, $CuCl^2$. Dans le commerce.

Chlorure double de cuivre et d'ammonium. Dans le commerce.

Chlorure d'étain, $SnCl^4$. Dans le commerce. Doit être privé de chlorures.

Chlorure de fer, Fe^2Cl^6. Dans le commerce; ne doit pas précipiter en bleu $K^6Fe^2Cy^{12}$. Solution 1 : 10.

Chlorure de manganèse, $MnCl^2$. Dans le commerce.

Chromate de plomb, $PbCrO^4$. On l'obtient en précipitant une solution d'acétate de plomb, faiblement acidulée d'acide acétique, par $K^2Cr^2O^7$ en faible excès, en filtrant, lavant, séchant et fondant. La matière fondue est coulée sur une dalle de pierre, pulvérisée après le refroidissement et tamisée à travers un fin tamis de toile. La matière ne doit pas développer de CO^2 par la calcination et ne doit rien contenir de soluble dans l'eau.

Cyanure de potassium, CyK. Dans le commerce; facilement soluble; solution claire, sans fer ni silice.

Eau distillée, H^2O. Le corps de l'appareil à distiller est rempli d'eau, et c'est seulement lorsqu'elle est chauffée à l'ébullition qu'on met le dôme. On ne distille que les trois quarts de l'eau contenue dans la cuve. L'eau distillée doit être incolore, inodore et sans saveur et, évaporée sur une feuille de platine, ne doit pas laisser de résidu.

Eau régale. S'obtient en mêlant 4 parties d'HCl concentré avec une partie d'acide azotique concentré.

Éther $(C^2H^5)^2O$. Se trouve dans le commerce, poids spécifique à 20° C. = 0,713, soluble dans 9 parties de H^2O, neutre, s'évapore à la température ordinaire sans laisser de résidu; facilement inflammable.

Ferricyanure de potassium, prussiate rouge, $K^6Fe^2Cy^{12}$. Dans le commerce. Solution : 1 : 10.

Ferrocyanure de potassium, prussiate jaune ($K^4FeCy^6 + 4H^2O$). Dans le commerce. Solution : 1 : 8.

Hydrate de potasse, KOH. Dans le commerce; ne doit pas être noirci par $HSAzH^4$; ne doit pas faire effervescence avec HCl et ne doit pas contenir d'acide phosphorique. Il contient des traces de Al^2O^3.

Hydrate de soude, NaOH. Comme l'hydratede potasse.

Hypochlorite de soude (eau de Javel). Dans le commerce.

Hyposulfite de soude, $Na^2S^2O^3 + 5H^2O$. Est suffisamment pur dans le commerce.

Iode. Dans le commerce; s'évapore sans résidu. Pour le purifier, on le broie avec de l'iodure de potassium et on le sublime.

Iodure de potassium, KI. Dans le commerce; doit se dissoudre sans coloration dans H^2SO^4 étendu, ne pas être précipité par $BaCl^2$, ne pas colorer en bleu l'empois d'amidon après acidulation par l'acide chlorhydrique pur. Solution : 1 : 20.

Molybdate d'ammoniaque, $(AzH^4)^2MO^4$. Peut s'obtenir pur dans le commerce.

Nitrate d'ammoniaque, AzH^4, AzO^3. Se trouve complètement pur dans le commerce; s'évapore sans résidu. Solution : 1 : 10.

Nitrate de potasse, salpêtre $KAzO^3$. Dans le commerce. Ne doit pas contenir de Cl.

Oxalate d'ammoniaque neutre, $(AzH^4)^2 C^2 O^4 + H^2 O$. Dans le commerce (contient souvent de la potasse); combustible sans résidu. Il ne doit se produire de trouble ni de précipité ni par $H^2 S$ ni par $NH^4 SH$. Solution : 1 : 20.

Oxalate de potasse neutre, $K^2C^2O^4$. Dans le commerce.

Oxyde d'antimoine, Sb^2O^3. On peut se le procurer dans le commerce.

Oxyde de cuivre, CuO. Le mieux est de l'acheter. Lorsqu'on le chauffe dans un courant d'air (dans un tube à combustion), il ne doit donner ni acide carbonique, ni vapeurs acides. Il ne doit pas contenir de parties solubles dans l'eau.

Oxyde de zinc, ZnO. Dans le commerce. Avant de s'en servir, on le chauffe faiblement dans un creuset jusqu'à ce qu'il soit complètement coloré en jaune et que, introduit dans l'eau en remuant, il forme un lait épais.

Phosphate de soude, $HNa^2 PO^4 + 12 H^2 O$. Dans le commerce. Ne doit donner aucun trouble en chauffant avec $AzH^4 O$ et les précipités produits par une solution de $Ba Cl^2$ ou de $Ag NO^3$ doivent se dissoudre sans effervescence dans l'acide azotique étendu.

Permanganate de potasse, $KMnO^4$. Dans le commerce.

Ponce potassique. S'obtient en dissolvant une partie de potasse caustique dans 3 ou 4 parties d'eau, chauffant la solution au-dessus de 100° C., et introduisant des morceaux de pierre ponce jusqu'à ce que le tout forme une masse presque sèche, puis on verse la masse (chaude) dans un vase en verre bien fermé et l'on agite jusqu'à ce que les morceaux ne s'attachent plus les uns aux autres.

Prussiate jaune. Voyez *Ferrocyanure de potassium.*

Prussiate rouge. Voyez *Ferricyanure de potassium.*

Salpêtre. Voyez *Azotate de potasse.*

Salicylate de soude. On peut se le procurer dans le commerce.

Sel ammoniac. Voyez *Chlorure d'ammonium.*

Sel d'oseille, oxalate de potasse acide $KH, C^2O^4 + H^2O$. Dans le commerce.

Sel de seignette, tartrate de potasse et de soude. $KNaC^4H^4O^6$. Dans le commerce.

Sesquicarbonate d'ammoniaque, ammonium combiné à $1\frac{1}{2}$ d'acide carbonique. $2H(AzH^4)CO^3 + (AzH^4)^2CO^3 + H^2O$. S'obtient en traitant le carbonate d'ammoniaque du commerce, vers 30° C., avec un peu d'ammoniaque étendue et en faisant cristalliser. Il forme des prismes rhombiques plats ou de minces tablettes à six pans. Par une quantité d'eau supérieure à cinq fois son volume, il est transformé en bicarbonate.

Solution alcaline d'oxyde de plomb. S'obtient en saturant par la potasse le sous-acétate de plomb.

Solution de molybdène. Voyez le *dosage du phosphore* dans le fer et l'acier.

Sous-acétate de plomb. S'obtient en saturant par de l'oxyde de plomb une solution d'acétate de plomb.

Sulfate de cuivre, $CuSO^4 + 5H^2O$. Dans le commerce; la liqueur filtrée, après précipitation par H^2S, ne doit donner ni coloration ni trouble soit par l'ammoniaque, soit par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Sulfate ferreux, $FeSO^4 + 7H^2O$. Dans le commerce. La solution ne doit pas être d'un jaune brunâtre et ne doit pas être troublée par H^2S dans une solution acidulée d'HCl.

Sulfate de zinc, $ZnSO^4$. Dans le commerce.

Sulfate de potasse neutre, K^2SO^4. Dans le commerce, tout au plus à faire cristalliser. Solution : 1 : 12.

Sulfate de potasse acide, $KHSO^4$. Dans le commerce. N'a pas besoin d'être pur.

Sulfocyanure d'ammonium, AzH^4CyS. Dans le commerce. Ne doit pas contenir de chlore.

Sulfocyanure de potassium, KCyS. Comme le précédent.

Sulfure d'ammonium. Le sulfure simple d'ammonium incolore AzH^4SH se prépare en faisant passer H^2S dans 3 parties de AzH^4OH jusqu'à saturation et ajoutant 2 parties d'ammoniaque liquide. Le polysulfure jaune d'ammonium s'obtient en faisant digérer le précédent avec du soufre. Il ne doit pas troubler, même à chaud, les solutions de chaux et de magnésie et doit s'évaporer sans résidu.

Sulfure de baryum, BaS. Se prépare en faisant passer un courant de H^2S dans de l'eau de baryte.

Sulfure de sodium, Na^2S. On l'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans de la lessive de soude (1).

Zinc granulé. Dans le commerce. Ne doit contenir ni acide ni fer.

Titre et Titrage.

Les liqueurs titrées sont un des facteurs les plus importants dans les analyses volumétriques. Il faut donc donner des soins tout particuliers à leur préparation et à la mesure de leur valeur.

Les liqueurs titrées qui peuvent être employées dans les laboratoires d'usines métallurgiques sont les suivantes :

(*a*) *Pour les analyses par saturation :*

Acide chlorhydrique,
Acide sulfurique,
Ammoniaque caustique.

---

(1) Si l'on veut préparer le sulfhydrate de sodium, NaSH, il faut faire passer jusqu'à refus de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution de soude caustique. En ajoutant à la liqueur ainsi préparée la même quantité de soude caustique que celle mise primitivement en action, on obtient le sulfure Na^2S. (*Note du Tr.*)

(*b*) *Pour les analyses par oxydation et réduction :*

Bichromate de potasse,
Permanganate de potasse,
Iode,
Hyposulfite de soude.

(*c*) *Pour les analyses par précipitation :*

Azotate d'argent,
Sulfocyanure d'ammonium,
Sulfure de sodium,
Phosphate de soude,
Liqueur titrée d'urane,
Liqueur titrée de chlorure de baryum,
Solution de savon (on peut s'en passer).

A propos de la préparation de ces différentes liqueurs titrées, il y a lieu de noter les observations ci-dessous.

A. — LIQUEURS TITRÉES POUR LES ANALYSES PAR SATURATION.

Acide chlorhydrique. L'acide chlorhydrique est une des liqueurs titrées les plus commodes et les plus à recommander pour l'analyse par saturation. L'acide normal (c'est-à-dire celui qui contient par litre le poids atomique, soit $36^{gr},5$ d'HCl), reste (d'après E. Fleischer) plus d'une demi-année absolument au titre : un acide normal au $\frac{1}{10}$ et même au $\frac{1}{5}$ n'a pas donné, après une ébullition de 10 minutes, de vapeurs rougissant le papier de tournesol. L'avantage de cet acide est de donner des combinaisons facilement solubles avec les alcalis et les terres alcalines et même avec la plupart des métaux ; on a également la chance de le trouver dans le commerce dans un état très pur. Cet acide n'agit pas d'une façon oxydante comme l'acide azotique, lequel renferme d'ailleurs presque toujours un peu d'acide azoteux.

L'acide chlorhydrique employé à la préparation de la liqueur titrée ne doit renfermer ni chlore libre, ni acides au minimum du soufre, et tout au plus des traces d'acide sulfurique. Après neutralisation par le carbonate de soude, il ne doit pas bleuir une solution d'amidon traitée par l'iodure de potassium, il ne doit pas empêcher (sans neutralisation préalable) le bleuissement de la

solution d'amidon avec addition d'une goutte de solution d'iode, enfin, après neutralisation par l'ammoniaque et addition de solution de chlorure de baryum, il ne doit pas donner de trouble notable.

Pour préparer la dissolution titrée d'acide chlorhydrique on place, dans un ballon de 1^{lit}, suivant la concentration qu'on a l'intention de lui donner, de 100^{cc} à 200^{cc} d'acide pur et l'on remplit le ballon jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Le mélange intime se fait soit en secouant plusieurs fois énergiquement, ou, ce qui est plus commode, en vidant dix à douze fois de suite dans des gobelets de Bohême. La détermination du titre de ce liquide, comme celle de tous les suivants, sera décrite plus bas.

Liqueur titrée d'acide sulfurique. Cette liqueur titrée a la propriété désagréable de produire des sels insolubles avec beaucoup de bases. Pour la préparer, on étend à 1^{lit} environ 30^{cc} d'acide à 66° (densité : 1,842) ou 40^{cc} d'acide à 60° (densité : 1,711) ou 60^{cc} d'acide à 50° (densité : 1,530). Pour le titrage, *voir* plus loin.

Liqueur titrée d'ammoniaque. Cette liqueur titrée se recommande parce qu'on peut l'obtenir à l'état presque chimiquement pur et que le plus souvent elle est si complètement privée d'acide carbonique que, même par l'ébullition, elle ne trouble pas une dissolution acétique de chaux et qu'à l'état pur elle n'a qu'une très faible affinité pour l'acide carbonique. Seulement on doit l'employer en dissolution très étendue, sans quoi le titre au bout de quelque temps diminue par suite de l'évaporation de l'ammoniaque. Pour une liqueur titrée préparée d'après les indications qui suivent, la teneur en ammoniaque (d'après E. Fleischer) perd si peu, même après quatre mois, que cette perte peut presque être considérée comme une erreur d'observation. Pour sa préparation, on étend à 1^{lit} une quantité de 120^{cc} d'ammoniaque liquide pure.

B. — LIQUEURS TITRÉES POUR LES ANALYSES PAR OXYDATION ET RÉDUCTION.

Liqueur titrée de bichromate de potasse. On l'obtient en dissolvant dans 1^{lit} d'eau environ 10^{gr} de bichromate de potasse chimiquement pur.

Liqueur titrée de permanganate de potasse. Se prépare par la dissolution dans 1^{lit} d'eau de 3^{gr} à 5^{gr} du sel pur et cristallisé.

Liqueur titrée d'iode. De l'iode chimiquement pur (au besoin broyé et sublimé avec de l'iodure de potassium) est (pendant 24 heures) séché dans l'exsiccateur sur de l'acide sulfurique. On en dissout, dans 1^{lit} d'eau, environ 10^{gr} avec addition de 20^{gr} d'iodure de potassium.

Liqueur titrée d'hyposulfite de soude. Est obtenue par la dissolution, dans 1^{lit} d'eau, d'environ 20^{gr} d'hyposulfite de soude pur. Comme elle est peu stable, le titre doit être déterminé à nouveau avant chaque emploi.

C. — LIQUEURS TITRÉES POUR LES ANALYSES PAR PRÉCIPITATION.

Liqueur titrée d'azotate d'argent. S'obtient en dissolvant de 5^{gr} à 10^{gr} d'argent chimiquement pur dans aussi peu d'acide azotique que possible, en évaporant la dissolution à siccité et dissolvant dans 1^{lit} d'eau.

Liqueur titrée de sulfocyanure d'ammonium. On dissout de $4^{gr},5$ à 9^{gr} de sulfocyanure dans 1^{lit} d'eau.

Liqueur titrée de sulfure de sodium. Se prépare par tâtonnement.

Liqueur titrée d'acétate d'urane. Se prépare par la dissolution de 30^{gr} à 34^{gr} d'acétate d'urane dans 1^{lit} d'eau.

Liqueur titrée de chlorure de baryum. Se prépare par la dissolution de 16^{gr} ou 32^{gr} de $BaCl^2$ dans 1^{lit} d'eau.

Liqueur titrée de savon. Sa préparation est donnée au Chapitre *Examen de l'eau d'alimentation*.

Phosphate de soude. On dissout $20^{gr},9$ de sel de phosphore dans 1^{lit} d'eau. Chaque centimètre cube de cette dissolution contient $0^{gr},007$ de Ph^2O^5.

TITRAGE.

Pour établir le titre des liqueurs d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique et d'ammoniaque, on prépare du carbonate de chaux pur, en traitant une solution de chlorure de calcium par un peu d'ammoniaque caustique et une goutte de sulfure d'ammonium, faisant bouillir, filtrant le précipité qui peut se former et précipitant la liqueur filtrée, à la température de l'ébullition, par du carbonate d'ammoniaque en excès. On filtre et on lave à l'eau chaude jusqu'à ce que le liquide de lavage, après acidulation par l'acide azotique, ne trouble plus une solution d'argent. Alors on sèche et l'on chauffe dans un creuset jusqu'à ce que les parois commencent à être incandescentes, on humecte avec une ou deux gouttes d'une solution pure de carbonate d'ammoniaque et l'on chasse l'ammoniaque en chauffant avec précaution.

On détermine d'abord combien de centimètres cubes de la liqueur titrée d'ammoniaque correspondent à 20^{cc} de la solution titrée d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique, en les traitant par quelques gouttes de teinture de tournesol et titrant au bleu.

On pèse 1^{gr} de $CaCO^3$, on le couvre, dans un gobelet de 20^{cc} de l'acide chlorhydrique, on étend, on colore avec du tournesol, on chasse tout l'acide carbonique par l'ébullition et, après refroidissement complet, on titre avec de l'ammoniaque jusqu'à la coloration bleue. De là, on peut facilement calculer la valeur des trois liqueurs titrées ci-dessus.

Pour déterminer la valeur des *liqueurs titrées d'iode, d'hyposulfite, de bichromate et de permanganate,* on part soit de l'iode, soit du bichromate de potasse.

Dans le premier cas, la solution d'iode est préparée comme ci-dessus par la pesée exacte d'iode pur; alors on étend d'eau 2^{cc} de cette dissolution, on ajoute de l'empois d'amidon et l'on titre jusqu'à décoloration avec la liqueur titrée d'hyposulfite; 1 molécule de $Na^2S^2O^3$ correspond à $\frac{1}{2}$ atome d'iode. Puis 10^{cc} d'une solution à 5 pour 100 d'iodure de potassium sont traités par l'acide chlorhydrique et 5^{cc} de solution de bichromate (ici la liqueur prend une teinte foncée, mais elle doit rester claire; au cas contraire, on aurait employé trop peu d'iodure de potassium) et après addition

de solution d'amidon avec de l'hyposulfite, on titre au vert franc de la solution d'oxyde de chrome; 1 molécule de $Na^2S^2O^3$ correspond à un atome d'acide à $\frac{1}{6}$ de molécule de $K^2Cr^2O^7$.

Le titrage du caméléon est décrit dans l'*Examen du fer et de l'acier* comme *dosage du manganèse*. Dans d'autres cas, la valeur active de la liqueur titrée de bichromate de potasse est déterminée par une pesée exacte, puis la liqueur titrée d'hyposulfite est établie comme précédemment pour le bichromate, ensuite la valeur de la liqueur titrée d'iode est établie comme précédemment celle de l'hyposulfite, et enfin celle du permanganate est établie exactement comme ci-dessus.

La liqueur titrée d'argent est déterminée directement par une pesée exacte.

La valeur de la liqueur titrée de sulfocyanure est obtenue en titrant au rose 20^{cc} de la solution d'argent ci-dessus après avoir étendu avec 300^{cc} d'eau et avoir ajouté 5^{cc} d'une solution d'alun de fer saturée à froid.

La liqueur titrée de sulfure de sodium est déterminée de préférence par la méthode indiquée au Chapitre *Examen des fondants*. Zinc dissous dans HCl, évaporé à siccité et de nouveau dissous dans l'eau.

Le phosphate de soude est obtenu par pesée directe.

Liqueur titrée d'urane. On chauffe à l'ébullition 20^{cc} de la liqueur titrée de phosphate ci-dessus, que l'on place, à l'aide d'une pipette, dans de l'eau acidulée d'acide acétique. On enlève du feu et l'on titre successivement en ajoutant à la fin 5 gouttes par 5 gouttes de la solution d'urane, jusqu'à ce qu'une goutte de la masse donne avec le ferrocyanure de potassium une coloration brun rougâtre sombre. Alors on ajoute encore 2^{cc} de la liqueur titrée de phosphate, on chauffe de nouveau à l'ébullition et l'on titre avec précaution avec la solution d'urane, jusqu'à ce qu'on obtienne de nouveau la réaction brune. Tout ce que l'on a employé de solution d'urane correspond alors à 22^{cc} de solution de phosphate.

Liqueur titrée de chlorure de baryum. On porte à l'ébullition 100^{cc} d'eau distillée et traitée par l'ammoniaque (privée de SO^3), on ajoute quelques gouttes de solution de $CaCl^2$ (privée de $CaSO^4$) pour chasser tout l'acide carbonique et l'on enlève du feu le liquide bouillant. Alors on ajoute 20^{cc} de la solution de $BaCl^2$ et autant de solution de chromate, on agite fortement et l'on chauffe de nouveau à l'ébullition. On enlève du feu et l'on titre en agitant avec la solution de chromate, jusqu'à la coloration jaune pâle du liquide surnageant le précipité : celui-ci se dépose d'ailleurs rapidement.

Liqueur titrée de savon. (Voyez *Examen de l'eau d'alimentation*). On ne doit pas préparer des liqueurs titrées d'une valeur déterminée à l'avance (ce qu'on nomme des *solutions normales*).

Une liqueur titrée de n'importe quelle valeur se prépare bien plus rapidement et donne des résultats au moins aussi exacts que la liqueur normale. Le petit travail de calcul que cela occasionne est plus que compensé par la commodité de ne pas peser et de ne pas mettre en œuvre, pour chaque détermination isolée, une quantité particulière, exactement déterminée, de la substance à essayer.

Les observations suivantes donnent quelques renseignements sur l'instabilité de quelques liqueurs titrées : (1)

10 janvier 1884 :

Liqueur titrée	d'hyposulfite.....	1^{cc}	$= 0^{gr},0000582$ d'iode.
»	d'iode.....	1	$= 1^{cc},15$ $Na^2S^2O^3$.
»	de bichromate.....	1	$= 0\ ,98$ »
»	de permanganate...	1	$= 7\ ,96$ »

28 avril 1884 :

Liqueur titrée	d'hyposulfite.....	1^{cc}	$= 0^{gr},0000596$ d'iode.
»	d'iode.....	1	$= 1^{cc},45$ de $Na^2S^2O^3$.
»	de bichromate.....	1	$= 1\ ,01$ »
»	de permanganate...	1	$= 7\ ,93$ »

(1) *Œsterreichische Zeitschrift*, 1884, p. 560.

TROISIÈME PARTIE.

MÉTHODES SPÉCIALES.

TROISIÈME PARTIE.

MÉTHODES SPÉCIALES.

I. — ESSAIS SUR LE FER ET L'ACIER.

Nous décrirons ci-dessous les méthodes les plus recommandables pour la détermination des parties constitutives du fer et de l'acier.

A. — Détermination de la teneur totale en carbone.

On doit recommander des méthodes différentes, suivant que l'on a ou non du gaz à sa disposition. Comme la plupart des laboratoires d'usines n'ont pas de gaz à leur disposition, nous commençons par les méthodes qui n'en exigent pas l'emploi.

a. — MÉTHODES QUI REPOSENT SUR L'OXYDATION DU CARBONE PAR L'ACIDE CHROMIQUE.

Méthode d'Ullgreen pour la détermination du carbone.

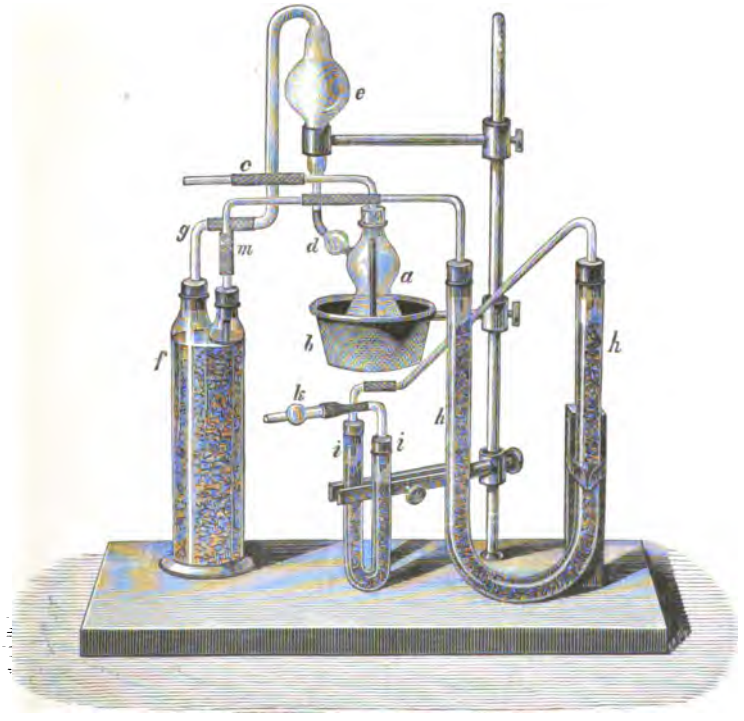
Ullgreen emploie pour la détermination du carbone environ 2^{gr} de fonte (la fonte grise sous la forme de tournure, la blanche en poudre grossière) — comme de juste, il faut prendre proportionnellement plus d'acier et de fer — et les traite dans une fiole, à une chaleur modérée et en agitant, par 10^{gr} de sulfate de cuivre et 50^{cc} d'eau. Lorsque tout le fer est dissous, on laisse reposer et l'on décante sur un filtre d'amiante ou de verre filé et l'on met le reste (aussi bien le résidu solide que la liqueur qui surnage au-dessus de ce résidu) dans le ballon *a* représenté *fig.* 54. On a soin que le volume de la liqueur mise dans le ballon ne dépasse pas 25^{cc}. Alors

on verse 40^{cc} d'acide sulfurique concentré ou un peu plus (jusqu'à 50^{cc}) si l'on a mis plus de 25^{cc} de liqueur dans le ballon. Après le refroidissement, on ajoute 8^{gr} d'acide chromique cristallisé, puis on fixe le ballon au reste de l'appareil comme il est indiqué *fig.* 54. L'emploi d'acide chromique, d'acide sulfurique et d'eau a, — comparativement au mélange recommandé par Roger et aussi par Brunner, de chromate acide de potasse avec un excès d'acide sulfurique concentré, — l'avantage que la formation de sulfate anhydre de chrome et de potasse est évitée, sulfate qui se dépose sous forme de poudre boueuse, verte, presque insoluble dans l'eau, les alcalis et les acides, et qui empêche, à la fois, l'oxydation complète et la constatation de cette oxydation. L'oxydation du carbone pour former de l'acide carbonique a lieu avec réduction de l'acide chromique et formation de sulfate de chrome, et cette oxydation est complète.

L'appareil d'Ullgreen (*fig.* 54) consiste en un ballon d'ébullition *a*, avec un col renflé et une tubulure latérale *d*, contenant environ 150^{cc}. Ce ballon, comme il a déjà été dit, sert à recevoir la prise d'essai et aussi l'acide chromique et l'acide sulfurique. Ce ballon est placé dans le panier de fil métallique *b*. A travers son col passe un tube de verre qui plonge au-dessous du niveau du liquide. Le tube est, pendant l'opération, fermé par un caoutchouc dans lequel est introduite une baguette de verre *c*. Plus tard, il est relié à un tube à potasse lorsque, après la fin de l'oxydation, on aspire de l'air à travers l'appareil. Le tube *e*, fixé par un caoutchouc à la tubulure latérale du ballon d'ébullition, porte, soufflée en son milieu, une sphère contenant de 70^{cc} à 80^{cc}, et conduit à l'éprouvette *f*, qui mesure environ un quart de litre. Le tube *g*, conduisant à cette éprouvette, débouche immédiatement sous le bouchon tandis que le tube *m* qui sort de cette éprouvette descend presque jusqu'au fond. De *m* on se raccorde au tube en U, *h*, long de $0^{m},6$, puis au tube en U plus petit, *i*, au tube témoin ou de précaution à potasse, *k*, et enfin à l'aspirateur, qui n'est pas représenté sur la figure. Le vase sphérique *e* sert à la condensation de la majeure partie de la vapeur d'eau formée, tandis que l'éprouvette *f* et le tube en U, *h*, doivent complètement dessécher les gaz qui les traversent. Dans ce but, *f* est rempli de pierre ponce, qui a été imbibée d'acide sulfurique et chauffée assez longtemps pour que tous les gaz chlorhydrique et fluorhydrique provenant des combi-

naisons du chlore et du fluor, qui pouvaient être mélangées au silicate, se soient échappés. Le petit tube en U, *i*, est rempli, pour la plus grande partie, de pierre ponce potassique et, à l'extrémité, de chlorure de calcium; il est pesé et sert à absorber l'acide carbonique produit, pendant que la couche de chlorure de calcium,

Fig. 54.



qui est à son extrémité, a pour but de retenir l'eau qui est enlevée par le courant de gaz à la pierre ponce potassique.

Lorsque l'appareil est monté, on essaie si les joints ne laissent pas passer d'air. Le plus commode est de mettre l'aspirateur en marche et, en même temps, de fermer avec les doigts le caoutchouc qui réunit cet aspirateur au tube à boule *k*. Lorsqu'on s'est ainsi assuré de la liaison hermétique de l'aspirateur lui-même, on serre avec la seconde main le caoutchouc suivant pendant qu'on desserre

le premier et l'on continue ainsi la vérification de l'appareil. Si l'on trouve que l'appareil est en bon état, le ballon d'ébullition est préparé et progressivement chauffé jusqu'à ce qu'il s'établisse un vif dégagement de gaz. Alors la température est maintenue jusqu'à ce que le dégagement de gaz commence à diminuer. On chauffe à ce moment davantage, de façon que des vapeurs blanches commencent à monter dans le tube réfrigérant *e*. Lorsqu'à la fin, le dégagement de gaz est à peine perceptible, on réunit le tube à boule *k* à l'aspirateur, on enfonce le tube *c* jusqu'au-dessous du niveau du liquide dans le ballon d'ébullition, on ouvre un peu le robinet de l'aspirateur, on réunit *c* avec un tube à potasse et l'on ouvre un peu plus le robinet de l'aspirateur (c'est-à-dire assez pour que, par seconde, il passe environ une bulle d'air à travers le liquide du ballon d'ébullition). Lorsqu'il est sorti environ 5^{lit} à 6^{lit} d'eau de l'aspirateur, on ferme l'aspirateur et on laisse refroidir.

M. Classen (*Journal de Chimie analytique,* t. XV, p. 288) recommande un autre appareil pour la méthode d'analyse décrite ci-dessus. Il consiste en un ballon d'ébullition ordinaire, contenant environ 200^{cc}, avec un bouchon à deux trous. Par l'un des trous, un tube de sûreté descend presque jusqu'au fond du ballon, tandis que l'autre trou conduit à un tube réfrigérant placé verticalement, dont le tube à vapeur a, en bas, 6^{mm} à 7^{mm} de diamètre, au milieu 27^{mm} à 30^{mm} et en haut 15^{mm}. Les vapeurs qui se sont développées dans le ballon d'ébullition sont si complètement condensées que, pour sécher l'acide carbonique produit, un seul tube en U suffit. Ce tube se fixe immédiatement au refroidisseur et reçoit des perles de verre et assez d'acide sulfurique concentré pour obstruer ledit tube en U, ce qui présente l'avantage de permettre d'observer la rapidité du dégagement de gaz. A ce tube se fixent les deux tubes à chaux sodée destinés à l'absorption de l'acide carbonique et, à ceux-ci, un aspirateur. Lorsque le ballon a reçu la limaille (tournure) de fer ou d'acier et la quantité correspondante d'acide chromique, l'acide sulfurique est introduit dans l'appareil à l'aide d'un entonnoir relié par un caoutchouc au tube de sûreté. Ensuite, à la place de l'entonnoir, on fixe au tube de sûreté un tube à potasse, on met l'aspirateur en marche, on chauffe lentement jusqu'à ébullition, on laisse bouillir le con-

tenu du ballon environ un quart d'heure, on laisse refroidir et l'on pèse.

Au lieu de sulfate de cuivre proposé par Ullgreen pour la dissolution du fer, on se sert avec avantage d'une solution de chlorure de cuivre combiné au chlorure d'ammonium : par ce moyen, la dissolution est très accélérée. Pour chaque gramme de fer on emploie de 20^{cc} à 25^{cc} de solution cuivrique. Veut-on être sûr qu'il n'y ait pas de perte de carbone par la formation d'hydrocarbures (ce que trahit d'ailleurs de suite l'odorat), il faut opérer la dissolution à une température aussi basse que possible; mais l'opération prend plus de temps (environ 12 heures). Ensuite la liqueur est, ou bien directement filtrée sur l'asbeste ou le verre filé, — lavés d'abord avec de l'acide chlorhydrique concentré, puis avec de l'eau (éventuellement aussi avec de l'alcool), assez longtemps pour que la dernière trace d'acide chlorhydrique disparaisse (si, pour le lavage, on a employé aussi de l'alcool, le contenu de l'entonnoir doit être complètement desséché), — ou bien, pour dissoudre le cuivre métallique, traitée par l'acide chlorhydrique et la solution de chlorure de cuivre et chlorure d'ammonium, puis filtrée sur l'asbeste toujours lavé comme ci-dessus.

Méthode de Jüptner.

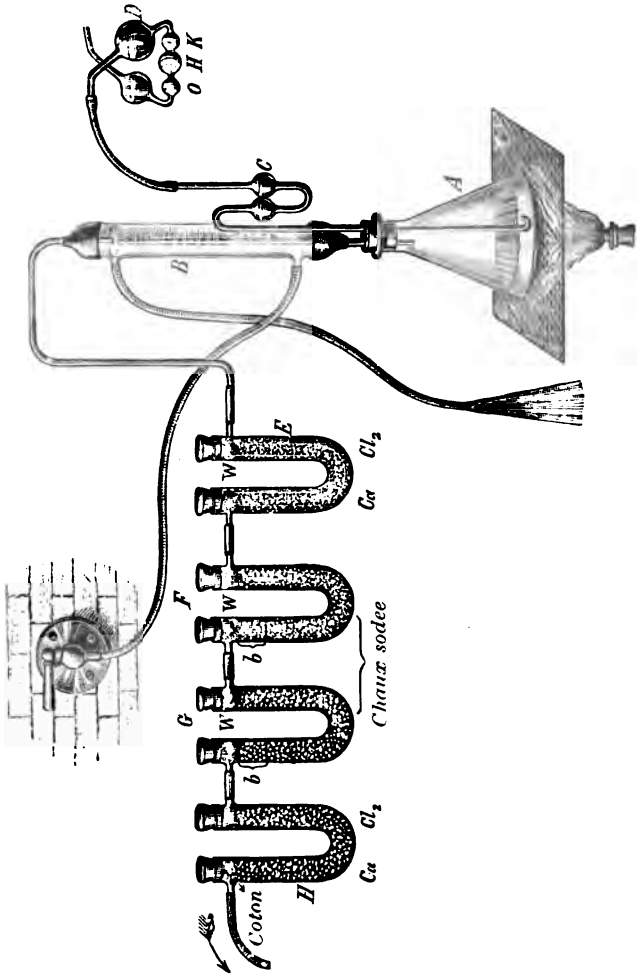
La méthode décrite ci-dessus se recommande pour les laboratoires d'usines, par la raison qu'on n'a pas besoin de gaz et que des lampes ordinaires à esprit-de-vin suffisent pleinement. Cependant, dans cette méthode, la solution de la tournure métallique dans la combinaison de chlorure de cuivre et chlorure d'ammonium exige déjà de 10 à 12 heures, la filtration et le lavage durent aussi assez longtemps, et enfin les sources d'erreur sont d'autant plus grandes qu'il y a plus de manipulations à effectuer.

Pour remédier à ces inconvénients, on évite la dissolution de la tournure et, par conséquent, la filtration qui suit, on place directement la tournure pesée dans un ballon, on ajoute de l'acide chromique et de l'acide sulfurique, et l'on oxyde la tournure par la même méthode qu'Ullgreen.

L'appareil dont se sert l'auteur est, dans son ensemble, celui

d'Ullgreen et Classen (*fig.* 55). On se sert, ou bien d'un ballon à ébullition ordinaire, ou bien d'une fiole conique *A* d'environ 500^cc^.

Fig. 55.



A son bouchon de liège à deux trous sont fixés, d'une part, un réfrigérant *B* et, d'autre part, un tube de sûreté *C* destiné à verser l'acide sulfurique et à aspirer l'air à travers l'appareil. Comme la montée subite, presque explosive, du contenu du matras dans ce dernier tube *C* est très désagréable et a lieu, le plus souvent, quand

la flamme servant à chauffer est immédiatement au-dessous de l'extrémité dudit tube *C* (aussi fait-on bien de chauffer le matras surtout latéralement), la partie inférieure de ce tube est recourbée. Après que l'on a versé l'acide sulfurique, la partie supérieure du tube de sûreté est reliée à un appareil de Liebig à potasse, *D*. A la suite du réfrigérant, on a placé quatre tubes en U qui, tous, à la partie supérieure de leurs tubulures, en *W*, contiennent de petits tampons de ouate qui s'opposent à ce que le courant d'air enlève des particules du contenu des tubes. Les tubes *E* et *H* sont remplis de fragments de chlorure de calcium et ont pour but de préserver de vapeur d'eau les tubes *F* et *G*. Ces deux derniers tubes contiennent, dans leur plus grande étendue, de la chaux sodée qui sert à l'absorption de l'acide carbonique produit. Entre cette chaux sodique et le tampon de ouate *W*, il y a encore une petite couche de chlorure de calcium *b*, qui retient l'eau qui peut être contenue dans la chaux sodée et entraînée par le courant d'air. Les gaz sont aspirés par un aspirateur à travers ces tubes en U.

Dans l'emploi de la méthode, il faut tenir compte des circonstances suivantes :

1° Il est bon de ne pas employer, pour la détermination, une trop grande quantité de tournure (entre 1^{gr} et $3^{gr},05$), car sans cela les quantités d'acide chromique et d'acide sulfurique à employer seraient trop considérables et la durée de l'opération par trop prolongée. Pour la même raison, il est indiqué de n'employer que de la tournure ou limaille très fine.

2° Pour l'oxydation complète des copeaux métalliques, il faut une quantité quadruple ou quintuple d'acide chromique. Une trop petite quantité laisse un résidu inoxydé, tandis qu'une trop grande quantité trouble la marche de l'opération, car — nageant à la surface, — elle forme une croûte à travers laquelle les bulles de gaz ne passent que très difficilement et qui peut même empêcher l'ébullition de la liqueur.

3° L'acide sulfurique à employer doit avoir un poids spécifique qui ne soit pas au-dessous de 1,4 ni beaucoup au-dessus de 1,6, car, dans les deux cas, tout le carbone n'est pas oxydé. Avec la concentration indiquée, on arrive facilement à obtenir une oxydation complète. Pour 1^{gr} à 2^{gr} de tournure, il faut de 200^{cc} à 300^{cc} d'acide sulfurique étendu.

4° Les gaz ne doivent pas être aspirés trop rapidement, car sans cela, l'absorption de l'acide carbonique produit n'est pas complète; il doit au maximum couler de l'aspirateur deux gouttes par seconde.

Après que l'appareil a été essayé au point de vue de l'étanchéité, le ballon est préparé et chauffé. Après cinq, au plus dix minutes, son contenu est en pleine ébullition. Lorsqu'on en est arrivé là, il n'y a plus de précautions à prendre; auparavant on doit veiller à ce que le liquide ne monte pas trop haut dans le tube de sûreté.

Après une ébullition d'environ une demi-heure, on laisse refroidir l'appareil; on aspire encore l'air à travers l'appareil pendant un quart d'heure et l'opération est terminée.

Au lieu des tubes en U dessinés dans la figure, l'auteur se sert actuellement de tubes ordinaires qui sont fermés à cause de la pesée, avec des bouchons en caoutchouc plein. Les tubes nouvellement remplis sont d'abord lavés à l'extérieur avec de l'acide chlorhydrique très étendu, puis avec de l'eau et enfin bien essuyés avec un linge. Avant chaque pesée, ils sont placés dans une caisse à dessécher garnie de chlorure de calcium et y sont laissés une heure.

On doit ici faire remarquer que le chlorure de calcium récent absorbe de l'acide carbonique, ce que l'on peut paralyser en conduisant pendant une heure de l'acide carbonique à travers les tubes en U remplis de chlorure de calcium, puis chassant l'excès d'acide carbonique par une aspiration d'air. On peut aussi, au lieu des tubes à chlorure de calcium, employer avec avantage pour dessécher les gaz, les tubes à acide sulfurique et acide phosphorique, récemment recommandés par S. Schmitz (*Journal de Frésénius*, t. XXIII, p. 515).

Comme dans tous les cas où un corps est dosé par la différence de poids d'un appareil absorbant, on constate des différences entre plusieurs dosages; la raison en est dans l'humidité qui se trouve à la surface de l'appareil absorbant et qui ne peut être enlevée complètement même en l'essuyant avec le plus grand soin. Pour écarter cet inconvénient, les appareils d'absorption doivent être, avant chaque pesée, desséchés pendant une heure dans une caisse de dessiccation convenable, sur du chlorure de calcium ou de l'acide sulfurique concentré.

Pour voir si l'oxydation est complète, le contenu du ballon est, après le refroidissement de l'appareil, fortement étendu d'eau et

l'on examine s'il ne reste pas de limaille de fer non dissoute.

Par la méthode décrite ci-dessus, on arrive à doser le carbone total en autant d'heures qu'il fallait de jours par la méthode d'Ullgreen. Les résultats obtenus sont tout à fait exacts comme le prouvent les dosages de contrôle ci-dessous :

Numéros.	Carbone d'après la méthode de Jüptner.	Carbone dosé autrement	Δ
1.....	0,156	0,140	0,016
2.....	0,226	0,220	0,006
3.....	0,366	0,348	0,018
4.....	3,097	3,125	0,028
5.....	3,473	3,467	0,006
6.....	0,137	0,136	0,001
7.....	0,168	0,120	0,048
8.....	0,222	0,234	0,012
6.....	0,313	0,295	0,018
10.....	0,251	0,322	0,071

Méthode de Gmelin.

Le Dr Gmelin a modifié la méthode ci-dessus, et, par là, en a simplifié l'application. L'appareil qu'il emploie a la disposition suivante :

Le ballon dans lequel la tournure de fer est attaquée par l'acide chromique et l'acide sulfurique a une contenance d'environ 400^{cc}. Il a un col très long de 20^{mm} de diamètre, et, depuis le fond jusqu'à l'orifice, est haut de $0^{m},33$.

Par ce ballon allongé, on évite le fastidieux emploi d'un réfrigérant. Le bouchon en caoutchouc qui ferme le ballon n'est plus attaqué par les vapeurs acides qui se dégagent, vapeurs qui ne s'élèvent en haut qu'en très faible quantité. Le volume d'air dans l'appareil est aussi faible que possible. Le nombre des bouchons nécessaires est diminué.

Deux tubes de verre traversent le bouchon fermant le ballon. L'un se termine à environ $0^{m},03$ au-dessus du fond et l'autre est coupé obliquement immédiatement au-dessous du bouchon.

Le remplissage du ballon se fait comme il suit :

La tournure pesée à l'aide d'un tube d'essai (de 1^{gr} à $1^{gr},5$) est versée dans le ballon.

Par-dessus on verse la solution d'acide chromique complètement

saturée à l'aide d'un flacon à pissette jusqu'à ce que le fond du ballon et la tournure soient complètement couverts de cette solution. A cet effet, il faut 8^{cc} à 10^{cc} de solution, ou, comme 1^{cc} de cette solution renferme environ 1^{gr} d'acide chromique, 8^{gr} à 10^{gr} de CrO^3, c'est-à-dire la quantité quintuple ou sextuple nécessaire pour l'oxydation complète de la tournure.

Sur la solution d'acide chromique, on verse, à l'aide d'un second flacon pissette, environ 200^{cc} d'acide sulfurique d'un poids spécifique de 1,65, qui, par digestion sur des cristaux d'acide chromique, est complètement saturé de CrO^3. L'acide sulfurique enlève son eau à la solution d'acide chromique, si bien que cet acide se sépare et recouvre la poudre de fer qui se trouve sur le fond du ballon d'une enveloppe qui ressemble à du cuir.

Sur l'acide sulfurique, d'un poids spécifique de 1,65, on ajoute, avec un flacon pissette et de telle manière que le liquide coule le long des parois du ballon sans remuer son contenu, encore environ 50^{cc} d'acide sulfurique fortement étendu, d'un poids spécifique de 1,10. Aussi longtemps qu'on n'est pas habitué à évaluer les quantités de liquide dans le ballon, on peut, pour arriver exactement aux quantités, faire à l'extérieur du ballon des marques indiquant les hauteurs de liquide nécessaires. Cependant, de petites différences avec les quantités indiquées ne sont pas nuisibles. L'acide sulfurique étendu nage sur l'acide plus concentré sans se mêler complètement à ce dernier, même après plusieurs jours. Il n'y a donc pas le moindre danger de pertes par un commencement de dissolution du fer pendant l'emplissage.

Ce n'est que lorsqu'on chauffe le ballon que se fait le mélange progressif des différentes couches de son contenu.

Le tube de verre qui descend presque jusqu'au fond du ballon est relié par un tube en caoutchouc muni d'une pince à vis à un tube de sûreté en U, de $0^m,20$ de haut, rempli de ponce potassique auquel s'adapte encore un flacon de Woolf à deux tubulures. L'air extérieur y est arrêté par de l'acide sulfurique concentré.

De l'autre côté du ballon se trouve d'abord un tube en U à boules (tube de Peligot) de $0^m,16$ de hauteur dont la branche opposée au ballon est remplie de fragments de ponce imbibés d'acide sulfurique concentré. Quelques gouttes d'acide concentré ferment la courbure inférieure du tube où il n'y a pas de pierre

ponce, de manière à ce qu'on puisse observer la marche du dégagement du gaz. A ce tube en U à boules succède un tube en U à chlorure de calcium de $0^m,16$ de haut dont la branche placée vers le tube en U à boules contient, au-dessus du chlorure de calcium granulé, plusieurs tampons de coton; le tampon supérieur est humecté de quelques gouttes d'eau.

Les gaz qui passent sont exactement desséchés à la dessiccation du chlorure de calcium, avec laquelle ils quittent aussi le petit tube en U à ponce potassique pesé et qui suit le tube en U à chlorure de calcium.

Le dernier petit tube a $0^m,13$ à $0^m,14$ de hauteur et 12^{mm} à 13^{mm} de diamètre intérieur. La branche voisine du tube à chlorure de calcium est remplie de ponce potassique humide et est recouverte en haut par un léger et petit tampon de coton. Dans l'autre branche il y a d'abord environ $0^m,02$ de hauteur de pierre ponce calcinée, ensuite quelques centimètres de chlorure de calcium grossièrement granulé et, par-dessus, du chlorure de calcium finement granulé. En haut, nouveau tampon de coton, aussi léger que possible. On peut, à travers cet appareil, aspirer de l'air pendant des journées entières sans que le poids du petit tube à potasse varie de plus de 1^{mgr} à 2^{mgr} en plus ou en moins, ce qui prouve combien le dispositif simple indiqué plus haut protège contre le danger d'avoir des différences de poids par suite du changement dans le degré d'humidité des gaz entrant et sortant.

Il suffit d'employer un seul tube pesé. L'acide carbonique passant par ce tube est si énergiquement absorbé qu'à peine les $0^m,02$ supérieurs du contenu prennent une couleur blanchâtre due à l'absorption de CO^2. Il reste comme réserve plus de cinq fois la longueur du remplissage de ponce potassique. Dans de nombreuses recherches de contrôle, le Dr Gmelin, en employant un second tube, n'a jamais trouvé un changement notable du poids de ce dernier (d'ordinaire, au plus de $0^{mgr},5$ à 1^{mgr}, en plus ou en moins).

Après le tube à potasse taré, vient encore un tube de protection en U, de $0^m,20$ de haut, rempli en bas de ponce potassique et, dans les deux branches, de chlorure de calcium. De ce tube en part un autre en caoutchouc, avec pince à vis, qui conduit à l'aspirateur.

Pour relier les différentes parties de l'appareil, on emploie des caoutchoucs de la meilleure qualité, de 3mm d'épaisseur et d'un diamètre intérieur seulement de 3mm. Les caoutchoucs sont placés sur les tubes en verre, enduits de suif, qui conduisent les gaz, de telle façon que leurs extrémités se touchent, non pas complètement, mais presque.

Ces jonctions des tubes ne sont jamais enlevées et à la fin deviennent tellement solides qu'on ne peut plus séparer les tubes qu'en détruisant les caoutchoucs. Les ballons et les tubes en U sont détachés en ôtant les bouchons en caoutchouc. Ces derniers ont, en bas, un angle faiblement arrondi, afin que le bord vif ne puisse être déchiré ou écrasé.

Pour la pesée du petit tube à potasse, qui, dans l'appareil, pend aux tubes abducteurs sans aucun support, on se sert de bouchons distincts que l'on conserve abrités entre des verres de montre.

La marche de l'analyse est excessivement simple.

Lorsque le ballon est rempli, on essaie d'abord, de la manière connue, la complète étanchéité et pénétrabilité de l'appareil, ensuite on défait la communication avec l'aspirateur, on ferme la pince placée entre le tube de préservation à potasse et le ballon, on pèse le petit tube de potasse et l'on éteint la flamme sous le ballon.

Cette flamme est, dès le commencement, réglée de telle sorte qu'elle peut rester sans changement pendant toute la durée de l'expérience.

Au bout de quelques minutes commence, sans à-coup, le dégagement de l'acide carbonique qui, pendant longtemps, dure régulier, sous forme de léger dégagement, jusqu'à ce que, vers la fin de l'opération, le liquide arrive, également sans à-coup et par des gradations insensibles, à une vive ébullition.

Dès qu'il ne monte plus de fines bulles de gaz à la surface du liquide en ébullition, que l'écume est complètement formée de grosses bulles, la dissolution du fer et l'oxydation du carbone sont terminées.

Cette terminaison se constate aussi très facilement pour la fonte grise et la fonte truitée, parce que le liquide en ébullition n'envoie plus, aux parois du verre, des écailles noires de graphite, comme cela a toujours lieu jusqu'à la fin de l'opération. La couche de silice gélatineuse avec de petits points fins et noirs de graphite est

continuellement ramassée et lavée par l'acide condensé qui coule le long des parois du ballon, jusqu'à ce qu'en dernier lieu il ne reste plus que de la silice incolore. Alors le feu est éteint, la pince entre le ballon de dégagement desserrée et le tube de préservation à potasse ouvert. Les vapeurs se condensent dans le ballon et sont remplacées par de l'air privé d'acide carbonique.

A ce moment on relie l'appareil à l'aspirateur, on ouvre avec précaution la pince à vis de l'aspirateur et l'on fait passer environ 3^{lit} d'air pendant environ trois quarts d'heure, d'abord très lentement, ensuite un peu vite. L'acide carbonique est ainsi complètement absorbé.

Pour pouvoir régulariser, avec la sécurité désirable, le passage de l'air au commencement, lorsque les tubes en U précédant le tube à potasse sont presque complètement remplis d'acide carbonique, Gmelin emploie aussi, pour relier l'appareil avec l'aspirateur, un caoutchouc de 3^{mm} d'épaisseur de parois et une pince à vis avec une forte vis micrométrique et une large tête.

Si l'on a le temps et le loisir d'observer la marche de l'opération, on peut régler la flamme de façon à terminer la dissolution et l'oxydation en une demi-heure. Avec un peu d'attention, on peut aussi, sans aucun danger, réduire à une demi-heure la durée de fonctionnement de l'aspirateur, de telle façon qu'on peut peser une heure après avoir commencé l'opération. En général, on préfèrera faire agir plus lentement la flamme et l'aspirateur. Dans ce dernier cas, l'appareil n'a besoin d'aucune surveillance.

Tout le travail pour cette analyse se réduit à peser la tournure de fer employée et le petit tube à potasse, à remplir le ballon à dégagement, à allumer la flamme, à l'éteindre au bout d'une heure ou une heure et demie, à mettre en marche l'aspirateur et, enfin, à peser de nouveau le petit tube à potasse.

Le tube en U à boules rempli d'acide sulfurique n'a besoin d'être de nouveau rempli d'acide sulfurique qu'après deux ou trois analyses.

Les deux tubes de protection, de même que les tubes à chlorure de calcium, n'ont pas besoin d'être chargés pendant des mois.

Les résultats ne laissent rien à désirer comme exactitude. Il n'est pas besoin d'une habileté manuelle spéciale. Un appareil une fois monté est toujours prêt, sans nouveaux préparatifs, pour l'exécution

d'une recherche. Au besoin, on peut faire de quatre à six analyses par jour.

Si la dissolution de la tournure de fer ou l'oxydation du graphite ne sont pas complètes, soit parce qu'on s'est trop éloigné du degré de concentration voulu pour l'acide sulfurique employé, soit pour toute autre cause, on le voit de suite en vidant le ballon à dégagement. En lavant avec de l'eau, le résidu non dissous de fer ou de graphite est clairement visible et l'on ne conserve aucun doute sur la non-réussite de l'opération et sur la nécessité de la recommencer.

b. — MÉTHODES QUI REPOSENT SUR LA COMBUSTION DU CARBONE DANS UN COURANT D'OXYGÈNE.

On se sert d'un des nombreux fourneaux à combustion qui servent pour l'analyse élémentaire des matières organiques et, de préférence, de l'appareil décrit au Chapitre *Examen des combustibles*.

Le plus simple et le plus commode est de brûler directement les parcelles aussi fines que possible de la prise d'essai et, pour cela, de les placer, mélangées avec l'oxyde de cuivre, dans le tube à combustion.

On peut tout aussi bien employer les résidus de la dissolution dans le chlorure de cuivre ou dans d'autres dissolvants analogues après les avoir préalablement séchés (surtout s'ils ont été lavés avec de l'alcool).

Il est aussi à conseiller de chauffer (ce qu'on peut faire dans un tube à combustion) la limaille pesée dans un courant de chlore sec et sans oxygène (Berzélius). Il se forme du chlorure de fer qui s'échappe et un résidu contenant tout le carbone qui, comme le précédent, est brûlé dans un courant d'oxygène.

La combustion se fait exactement comme celle du charbon, aussi renvoyons-nous à la description donnée pour cette dernière.

De ces différentes méthodes, la première (la combustion directe) a pour avantage de ne pas occasionner de pertes et l'on évite le long temps nécessité par la dissolution et la filtration de la prise d'essai. La dernière méthode est presque aussi rapide et tout aussi

exacte. Cependant elles ont, toutes, une série d'inconvénients qui les rendent peu recommandables pour les laboratoires d'usines. Elles exigent avant tout du gaz d'éclairage en quantité assez notable; leur exécution n'est prompte que lorsqu'on a à effectuer, l'un après l'autre, un grand nombre de dosages de carbone, et enfin — comme le dit aussi Frésénius — on n'est jamais sûr d'avoir complètement brûlé le graphite. Tous ces inconvénients sont évités par l'oxydation directe des tournures au moyen de l'acide chromique; il faut ajouter, cependant, qu'il n'est pas arrivé une seule fois à l'auteur (sauf à ses débuts), dans un grand nombre de dosages du carbone exécutés par la méthode de combustion directe, que l'oxydation du graphite n'ait pas été complète.

c. — MÉTHODES DE J. WIBORGH [1].

Cette méthode est basée sur la mesure du volume d'acide carbonique dégagé pendant l'oxydation de l'essai de fer.

L'appareil consiste en un tube en verre de 140^{mm} de longueur et 20^{mm} de diamètre entouré d'une toile métallique qui sert à protéger le tube lors du chauffage. Le tube est muni d'un bouchon en caoutchouc à deux trous. Dans l'un des trous s'engage un entonnoir à brome, dans l'autre un tube abducteur en verre qui communique avec une burette genre Bunte par la partie inférieure. Cette partie est fermée par un bouchon en caoutchouc qui porte également un entonnoir à brome. La burette plonge dans de l'eau contenue dans un manchon, pour éviter des différences de température. Elle est munie d'un robinet et reliée à sa partie inférieure par l'intermédiaire d'un tube en caoutchouc avec un récipient rempli d'eau et qui peut être fixé à des hauteurs différentes au moyen d'un support approprié.

La prise d'essai doit être pulvérisée et soumise au tamis à mailles de $1^{mm}\frac{1}{2}$.

Pour l'acier ou le fer on pèse $0^{gr},2$, pour le fer brut $0^{gr},1$ de substance qu'on introduit dans le tube en verre bien desséché en faisant tomber avec un pinceau les parties adhérentes aux parois

---

(1) Addition récente de l'auteur. Cette méthode n'est pas indiquée dans l'édition allemande.

du tube. On ajoute alors avec précaution 4^{cc} d'une dissolution concentrée de sulfate de cuivre pur et l'on agite avec une baguette en verre pendant dix minutes. S'il se manifeste une odeur d'hydrocarbures, on passe immédiatement à la seconde opération. Le but de ce traitement est de déposer sur le fer une légère couche de cuivre qui le protège à froid de l'action oxydante du mélange chromique.

On pèse ensuite dans un creuset de porcelaine $1^{gr},2$ d'acide chromique cristallisé qu'on ajoute dans le tube à réaction, on rince avec une très petite quantité d'eau (1^{cc}) l'agitateur qui a servi à mélanger la matière et l'on refroidit le tube en le plongeant quelques minutes dans l'eau froide. On remplit la burette en soulevant le récipient à eau et en faisant couler de l'eau par le tube à entonnoir, laissant ouverts tous les robinets de l'appareil. On enlève ensuite le tube de l'eau, on le dessèche et on l'introduit dans sa gaîne en laiton.

On ferme le robinet du tube à essai et l'on descend le flacon à eau, de manière à avoir une dépression dans l'appareil. D'autre part, on introduit dans l'entonnoir du tube à essai 8^{cc} d'acide sulfurique $D = 1,7$ (5^{vol} acide sulfurique concentré et 1^{vol} eau) et on laisse couler l'acide goutte à goutte dans le liquide; on chauffe alors légèrement le tube avec une flamme de 10^{mm} de hauteur située à 60^{mm} de la partie inférieure de l'appareil. On fait bouillir avec précaution pendant dix minutes, en ayant soin de ne pas dépasser la pression atmosphérique pour éviter des pertes de gaz. Au bout de ce temps, le fer est entièrement dissous. On refroidit le liquide en plongeant le tube pendant quinze minutes dans l'eau froide, l'eau monte alors dans la partie sphérique de la burette. En versant de l'eau dans l'entonnoir en verre du tube à essai, on fait passer la totalité du gaz dans la burette; on ferme alors le robinet et l'on enlève le caoutchouc qui réunit le tube à essai à la burette. Quelques minutes après avoir introduit le gaz dans la burette, on ramène le liquide dans le réservoir et dans la burette au même niveau et l'on fait la lecture. On fait ensuite couler dans la burette, par l'entonnoir à robinet, une dissolution de potasse caustique à 10 pour 100. On agite de façon à absorber l'acide carbonique et l'on fait une nouvelle lecture.

Pour calculer la teneur du carbone, on multiplie le nombre de centimètres cubes d'acide carbonique par 0,29 pour le fer et l'acier,

par 0,28 pour la fonte en supposant que le poids de matière analysée soit $0^{gr},2$. Ce coefficient s'applique à un gaz mesuré à 18° et sous la pression de 760^{mm}. On réduit alors le volume au moyen des Tables usuelles.

L'analyse exige trois quarts d'heure environ.

B. — Détermination du graphite.

La limaille est dissoute dans l'acide chlorhydrique, filtrée sur l'asbeste, lavée d'abord avec de la lessive de potasse (pour chasser les hydrogènes carbonés), puis avec de l'acide chlorhydrique, de nouveau avec de la lessive de potasse, avec de l'eau, puis avec de l'alcool, enfin avec de l'éther. Le résidu bien séché est ensuite brûlé (de préférence avec de l'acide chromique et de l'acide sulfurique). Le graphite est enfin pesé à l'état d'acide carbonique.

C. — Détermination du carbone chimiquement combiné.

Cette détermination se fait par la différence entre le carbone total et le graphite; c'est ce qui est préférable.

Pour déterminer approximativement le carbone combiné, Eggertz a donné pour l'acier la méthode colorimétrique suivante de détermination du carbone.

La limaille d'acier est réduite, dans un mortier d'agate, en une poudre aussi fine que possible. On en pèse $0^{gr},1$; on la recouvre dans un tube d'essai de $1^{cc},5$ à 5^{cc} d'acide azotique de 1,2 de densité (plus l'acier est riche en carbone, plus il faut d'acide). Lorsque la plus grande partie de la limaille est dissoute, on place dans un bain-marie à 80° C. En même temps on traite identiquement une prise d'essai d'un acier dont la teneur en carbone est connue (acide normal). On laisse au bain-marie jusqu'à ce que tout dégagement de gaz soit terminé. Après refroidissement des essais, que l'on obtient en plongeant les tubes dans l'eau froide, on verse la liqueur claire dans un tube cylindrique gradué, on verse sur le résidu quelques gouttes d'acide azotique, on chauffe avec précaution sur la lampe jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de gaz, on refroidit comme précédemment et l'on mêle la dissolution à la précédente.

Alors on étend la dissolution d'acier normal jusqu'à ce qu'un centimètre cube contienne $0^{mgr},1$ de carbone, puis on étend la dissolution d'acier à essayer jusqu'à ce qu'elle offre exactement la même couleur que la dissolution d'acier normal. La quantité de carbone se déduit alors de celle connue de l'acier normal, d'après le volume des deux solutions.

Si, par exemple, l'acier normal contient 0,32 pour 100 de carbone, le $0^{gr},1$ pesé pour l'essai, contient $0^{gr},00032$ de carbone; on étend en conséquence la solution jusqu'à $3^{cc},2$. Si maintenant la solution d'acier à essayer a été étendue jusque $5^{cc},4$, pour obtenir la même nuance que pour l'acier normal, on en conclut qu'il y avait dans la quantité pesée $0^{gr},00054$ ou 0,54 pour 100 de carbone.

Si la teneur en carbone de l'acier à essayer dépasse 0,5 pour 100. la dissolution de fer est si concentrée qu'elle a un ton faiblement verdâtre, qui rend plus difficile sa comparaison avec le liquide normal. Dans ce cas, on étend cette dernière avec le double de son volume d'eau, de sorte qu'on a une liqueur normale ayant le tiers de la force primitive. Pour une très grande teneur en carbone (par exemple pour la fonte blanche), on n'en emploie comme prise que $0^{gr},05$. Des teneurs en carbone au-dessous de 0,15 pour 100 ne se laissent plus bien déterminer par cette méthode. Cependant, jusqu'à cette limite, la détermination est d'autant plus exacte que la teneur en carbone est moindre.

Pour cette méthode, il faut naturellement des tubes à mesurer en verre parfaitement blanc, ayant le même diamètre et la même épaisseur de parois. La liqueur normale ne se conserve pas longtemps, aussi a-t-on proposé de la remplacer par différentes autres solutions colorées; mais il est toujours préférable de préparer de la solution normale en même temps que la solution de l'acier à essayer, car ce n'est qu'ainsi que l'on est sûr que les deux ont été préparées dans les mêmes conditions. L'acide azotique employé pour la dissolution doit être absolument exempt de chlore, car sans cela la solution prend un ton vert : si la matière à essayer contient du graphite, il faut le rassembler sur un filtre avant de verser la solution dans la burette.

Pour rendre la méthode colorimétrique applicable aussi à de faibles teneurs en carbone, J. E. Stead, chimiste d'usine à Middlesborough, l'a modifiée comme il suit : il dissout 1^{gr} de tournure de fer

ou d'acier, dans une fiole d'environ 200^{cc}, dans 12^{cc} d'acide azotique d'une densité de 1,2 et à une température de 90° à 100° C. (il faut environ 10 minutes). En même temps on traite de même un échantillon de fer de contenance en carbone connue. Les deux dissolutions sont traitées chacune par 30^{cc} d'eau chaude et 13^{cc} d'une solution de soude de 1,27 de densité, agitées, étendues à 60^{cc}, de nouveau bien mélangées, laissées pendant 10 minutes dans un endroit chaud, filtrées sur un filtre sec et versées dans deux tubes gradués. Les colonnes de liquide sont comparées par le haut et ramenées à la même couleur en faisant varier la hauteur des colonnes de liquide. Les proportions de carbone des aciers sont inversement proportionnelles à ces hauteurs. Si, par exemple, l'acier normal contient 0,05 pour 100 de carbone et si la hauteur de sa dissolution dans le tube gradué est de 50^{mm} et celle de la solution de l'acier à analyser de 97^{mm}, la teneur en carbone de ce dernier est de

$$\frac{0,05 \times 50}{97} = 0,026 \text{ pour } 100.$$

Si l'on chauffe la solution d'acide azotique même trois ou quatre fois plus longtemps qu'il ne le faut pour la dissolution, on ne change pas sensiblement le résultat; cependant la dissolution du carbone semble se faire un peu plus lentement que celle du fer. Un excès d'acide jusqu'environ 6^{cc} ne produit pas de changement notable, un plus grand excès produit une diminution dans le résultat de la recherche. La quantité de solution de soude employée ne doit pas descendre au-dessous de 13^{cc}, car autrement on trouve des teneurs en carbone trop faibles; la teneur en acide chlorhydrique de l'acide azotique employé agit dans le même sens.

Le procédé repose sur ce que, par l'addition de la solution de soude, l'oxyde de fer, nuisible à cause de sa couleur, est éliminé de la dissolution. A noter que les combinaisons colorantes du carbone qui sont utilisées dans cette recherche sont solubles dans un excès de solution de soude.

Les méthodes colorimétriques de détermination du carbone présentent actuellement un grand intérêt, depuis que les recherches de J. Spear Parker, Thomas W. Hogg, Eggertz, F. A. Abel, W. H. Deering et J. E. Stead ont rendu pour le moins très vrai-

semblable que le carbone se trouve dans le fer et l'acier sous trois formes différentes, c'est-à-dire :

1° comme graphite isolé (insoluble dans l'acide azotique chaud d'une densité de 1,2);

2° comme carbone amorphe isolé (soluble dans l'acide azotique chaud qu'il colore, propriété sur laquelle reposent des méthodes colorimétriques; cette forme apparaît dans l'acier durci);

3° comme carbone chimiquement combiné (soluble dans l'acide azotique chaud sans le colorer).

Remarque. — Le calcul du carbone dans sa détermination analytique à l'aide de la balance s'obtient en multipliant le poids de l'acide carbonique absorbé par le facteur 0,27272.

D. — Dosage du silicium.

Pour doser le silicium, 1gr à 3gr de fonte suffisent, tandis qu'il faut prendre de 3gr à 10gr d'acier ou de fer. Naturellement, la sensibilité de la balance a une influence considérable sur le choix de la quantité de substance à employer pour l'analyse.

Dans la méthode ordinaire, les tournures pesées de fer ou d'acier sont recouvertes dans un vase (assez haut) d'acide chlorhydrique concentré et on laisse couvert à une température ordinaire ou modérément élevée jusqu'à ce que tout dégagement de gaz cesse et que la tournure semble complètement dissoute. Alors le liquide et le résidu insoluble (silice et graphite, éventuellement acide titanique) sont versés dans une capsule et la masse est évaporée à siccité au bain-marie. Dès qu'il ne se dégage plus de vapeurs, la capsule est enlevée du feu; on la laisse refroidir et l'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique concentré. Après environ un quart d'heure, on étend d'eau (avec volume égal) et l'on chauffe le tout. Ensuite on filtre; le résidu sur le filtre est bien lavé d'abord avec de l'acide chlorhydrique modérément étendu (volumes égaux d'acide concentré et d'eau), puis avec de l'eau. Après le départ de la dernière eau de lavage, le filtre encore humide est mis dans un creuset où il est incinéré.

On travaille plus commodément et plus vite en traitant les tournures de fer ou d'acier pesées, dans une capsule, par l'acide

chlorhydrique concentré et ajoutant de chlorate de potasse ce qui tient sur la pointe d'un couteau. La dissolution en est très activée et l'on évite les pertes qui peuvent résulter du transport de la prise d'essai du vase d'attaque dans la capsule; la projection est empêchée si l'on tient les capsules recouvertes de verres de montres. La suite du traitement est la même que ci-dessus. Si l'on filtre la liqueur aussi chaude que possible et si on lave avec de l'eau bouillante, le temps nécessaire pour les opérations se réduit de moitié. En incinérant le filtre humide, non seulement on épargne le temps nécessaire pour le séchage, mais encore on diminue la durée de l'incinération, car il se forme une silice très peu cohérente.

La silice (brute) ainsi obtenue n'est pas complètement pure (elle contient principalement de l'oxyde de fer et de l'oxyde de manganèse), cependant, pour de simples analyses de contrôle de marche de l'usine, elle peut être considérée comme suffisamment pure et, en conséquence, être pesée comme telle. Les impuretés sont environ $\frac{1}{12}$ à $\frac{1}{18}$ du poids. Pour extraire la silice pure de la silice brute (ce qui doit toujours se faire si l'on veut obtenir exactement la teneur réelle en silice), on peut employer une des trois méthodes suivantes :

1° Le résidu de l'incinération est mélangé dans le creuset où il se trouve déjà avec une masse triple à quintuple de carbonate de soude fondu (voyez *Attaques*); le produit de la fusion refroidi est dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, la solution évaporée à siccité en évitant une chaleur trop considérable, car, sans cela, il se forme de nouveau du silicate alcalin. Le résidu est, comme plus haut, traité par l'acide chlorhydrique, filtré, lavé, calciné et pesé. Les résultats sont tout à fait exacts lorsqu'on a évité une trop forte chaleur dans l'évaporation.

2° Le résidu de la calcination est placé dans une fiole avec une quantité suffisante d'acide chlorhydrique concentré, chauffé pendant un quart d'heure ou une demi-heure, étendu d'eau, filtré, lavé à l'eau bouillante, calciné et pesé. Les résultats sont tout à fait satisfaisants (quoiqu'ils soient plus élevés d'une quantité insignifiante que les précédents).

3° Le résidu de la calcination est pesé avec le creuset (dans ce cas, il faut prendre un creuset de platine, ce qui, du reste, est toujours à recommander, car l'incinération réussit beaucoup plus

rapidement que dans un creuset de porcelaine), traité par l'acide fluorhydrique, évaporé au bain de sable et de nouveau pesé.

La différence des deux pesées est considérée comme de la silice. Les résultats sont assez satisfaisants, mais toujours trop faibles, car les impuretés qui existaient primitivement à l'état d'oxydes sont transformées, dans l'évaporation avec l'acide fluorhydrique, en fluorures qui sont plus lourds.

Une autre méthode pour la détermination du silicium a été donnée par Thomas M. Drown et Porter W. Shimer. Les tournures de fer ou d'acier sont dissoutes dans l'acide azotique d'une densité de 1,2 (25cc pour 1gr de tournure), puis on ajoute environ volume égal d'acide sulfurique étendu (1 partie d'acide et 3 parties d'eau) et l'on chauffe au bain-marie ou au bain de sable pour chasser l'acide azotique. Lorsqu'on l'a chauffé un certain temps, le dégagement de vapeurs cesse, puis bientôt commencent à se dégager les vapeurs d'acide sulfurique lourdes, blanches, provoquant la toux; alors on laisse refroidir, on étend d'eau avec précaution, on dissout en chauffant les cristaux de sulfate de fer qui se sont déposés et l'on filtre à chaud. Le résidu sur le filtre est lavé d'abord avec de l'eau chaude, puis avec de l'acide chlorhydrique (d'une densité de 1,2), enfin de nouveau avec de l'eau chaude, calciné et pesé. Si l'acide azotique a été suffisamment chassé, les résultats sont tout à fait satisfaisants, mais, au cas contraire, tout à fait incertains, comme le montrent les chiffres suivants :

Méthode de Drown et Shimer.	Silice brute décelée par le carbonate de soude :
0,698	1,017
0,738	1,641
0,337	0,725
1,202	1,365

Cela tient à ce qu'une partie de la silice reste en dissolution en présence de l'acide azotique.

Pour employer cette méthode, il semble préférable de faire de suite la dissolution des tournures dans l'acide nitro-sulfurique (un mélange de 3vol d'acide sulfurique étendu d'une densité de 1,13 et de 1vol d'acide azotique d'une densité de 1,4), puis pour le reste on opère comme ci-dessus.

La méthode présente ce seul inconvénient que la solution de

sulfate filtre plus lentement que celle de chlorure. S'il y a du titane, elle est au contraire très précise, parce que l'acide titanique met de la silice en liberté; on peut aussi s'en servir avec avantage, si le manganèse doit être en même temps déterminé, d'après la méthode Volhard.

Les chiffres suivants fixent sur l'exactitude de la méthode :

a. — FONTE TRUITÉE.

	Pour 100.		
			Moyenne.
Silicium déterminé comme silice brute.....	1,64	1,72	1,68
» par l'attaque de la silice brute.	1,54	1,54	1,54
» en traitant la silice brute par HCl à chaud.....	1,57	1,56	1,565
» par l'évaporation de la silice brute avec HFl.....	1,49	1,51	1,50
» d'après T. M. Drown et Porter W. Shimer.....	1,508	1,512	1,51

b. — TOLE DE BESSEMER.

	Pour 100.			
				Moyenne.
Silicium déterminé comme silice brute.	0,0482	0,0498	0,0491	0,0490
» par la purification de la silice brute....	»	0,0373	0,0370	0,0371
» en traitant la silice brute par HCl à chaud.....	»	0,0373	0,0371	0,0372
» par l'évaporation de la silice brute avec HFl.....	»	0,0328	0,0306	0,0317
» d'après T. H. Drown et P. W. Shimer..	»	0,0369	0,0375	0,0372

Le poids du silicium se déduit de celui de la silice en le multipliant par le facteur 0,4673.

La silice pure obtenue doit toujours être vérifiée au point de vue de sa pureté réelle, ce que l'on fait en la volatilisant avec de l'acide fluorhydrique ou avec du fluorure d'ammonium (humecté d'un peu d'eau). La silice est enlevée à l'état de fluosiliciure d'ammonium ou de fluorure de silicium.

E. — Dosage du soufre.

On opère de la manière suivante :

La prise d'essai (environ 10^{gr}) est placée dans une fiole de 300^{cc} à 400^{cc} de capacité et dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu (volumes égaux d'acide chlorhydrique fumant et d'eau) dans un courant d'acide carbonique ou d'hydrogène. Le mieux est de placer l'acide chlorhydrique dans un assez grand entonnoir à robinet, dont la douille descend jusqu'au fond du ballon. On fait tomber l'acide chlorhydrique par parties, en attendant toujours que le dégagement du gaz se soit un peu calmé. Lorsqu'on a ajouté une quantité suffisante d'acide chlorhydrique et que le dégagement du gaz est devenu lent, on chauffe le contenu du ballon (à la fin presque jusqu'à l'ébullition). On fait passer de l'hydrogène ou de l'acide carbonique à travers l'appareil pour chasser les dernières parties d'hydrogène sulfuré. La communication entre le ballon et l'appareil à hydrogène ou à acide carbonique, pour lequel on choisit de préférence un appareil de Kipp de grandes dimensions, était fermée antérieurement au moyen d'une pince à vis. Pour purifier l'hydrogène, on le fait passer à travers trois tubes de Peligot (tubes en U à boules) contenant successivement de la lessive de potasse, une solution de permanganate de potasse et une solution d'oxyde de plomb dans de la lessive de potasse. Le gaz produit est conduit ou bien à travers de l'acide chlorhydrique bromé (Frésénius) ou bien à travers une solution de 5^{gr} de caméléon dans 1^{lit} d'eau (Drown), ce qui oxyde l'hydrogène sulfuré et le transforme en acide sulfurique. Les solutions (environ 15^{cc} à 20^{cc}) sont placées dans des tubes de Peligot, de telle façon que les deux boules latérales soient remplies à peu près à moitié. Si l'on se sert d'acide chlorhydrique bromé, un seul tube de Peligot suffit, mais si l'on emploie le permanganate de potasse, il en faut trois.

Après la fin de l'opération, on verse dans une capsule le liquide absorbant des tubes de Peligot (si l'on a employé $K^2Mn^2O^8$, on acidule avec HCl), on évapore à siccité, on reprend le résidu par l'eau (à laquelle on peut ajouter un peu de HCl) et, quand la liqueur ne semble pas colorée par du fer, on précipite par le chlorure de baryum à la température d'ébullition. (Au cas contraire,

on aurait dû précipiter le fer par l'ammoniaque, filtrer et opérer la précipitation de l'acide sulfurique dans le liquide filtré faiblement acidulé par de l'acide chlorhydrique). Le sulfate de baryte est rassemblé sur un filtre; le filtre, imbibé d'une solution concentrée d'azotate d'ammoniaque, est séché, placé dans un creuset de platine, enflammé à l'aide d'une spatule de platine chauffée et enfin calciné et pesé.

Le contenu du ballon est également filtré; le produit de la filtration ne contient que des traces de soufre. Le résidu est séché; on le fait détoner avec un mélange d'azotate de potasse et de carbonate de soude (que l'on met par petites parties dans le creuset de platine tenu couvert), puis on le fond. Le produit de la fusion est lessivé avec de l'eau, filtré, acidulé d'acide chlorhydrique, évaporé, repris par de l'eau et un peu d'HCl, chauffé à l'ébullition et traité par le chlorure de baryum. S'il se forme un précipité, il est recueilli sur le même filtre que le premier et traité avec lui comme il a été dit plus haut.

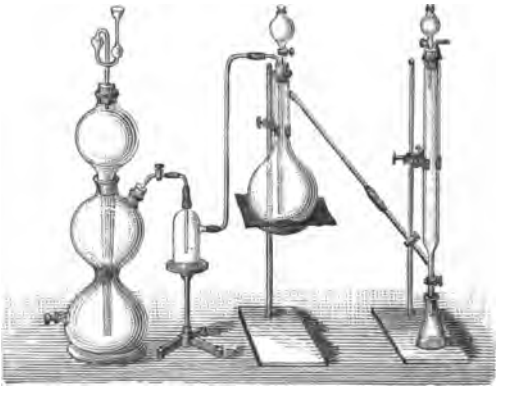
L'emploi de $K^2Mn^2O^8$ est préférable, car il est rapidement décomposé après qu'on a acidulé avec HCl, ce qui écarte le danger d'attirer dans la solution l'hydrogène sulfuré qui peut se trouver dans le laboratoire, de l'oxyder et de le transformer en acide sulfurique et, par conséquent, de trouver une trop forte teneur en soufre.

Dans ces derniers temps, A. Classen et O. Bauer ont recommandé d'employer du bioxyde d'hydrogène (eau oxygénée) pour l'oxydation de l'hydrogène sulfuré. Suivant leur méthode, les gaz dégagés sont conduits d'abord à travers un réfrigérant vertical (qui n'est pas représenté *fig.* 56), lequel sert à la condensation de l'acide chlorhydrique, ensuite à travers un tube en verre placé verticalement et rempli de perles de verre. Sur ces perles coule goutte à goutte, d'un entonnoir à robinet, du bioxyde d'hydrogène en solution ammoniacale. Le liquide qui s'accumule dans le tube en verre peut être enlevé à l'aide d'un robinet en verre qui se trouve à sa partie inférieure. On règle ce dernier robinet de telle façon que le tube soit rempli de liquide jusqu'au tiers. Après la fin de l'opération, qui demande 15 à 20 minutes, on laisse couler le contenu du tube d'absorption dans une fiole conique placée dessous, on rince avec de l'eau, on acidule avec de l'acide chlorhydrique, on fait bouillir et

l'on précipite par le chlorure de baryum. La teneur en soufre s'obtient en multipliant par 0,1374 le poids trouvé pour le sulfate de baryte.

Elliot a proposé d'absorber l'hydrogène sulfuré qui se dégage dans une lessive de soude, puis de doser iodométriquement le sulfure alcalin produit, tandis que M. Koppmayer l'absorbe dans une solution titrée d'iode dans l'iodure de potassium, puis il titre l'iode restant. Les deux méthodes donnent des résultats erronés, car

Fig. 56.



l'hydrogène carboné qui se produit est aussi absorbé par l'iode. Gintl et Meineke ont recommandé de dissoudre d'abord la masse principale du fer dans une solution de chlorure de fer ou de chlorure de cuivre, d'oxyder le résidu bien lavé soit en le fondant avec du salpêtre et de la potasse caustique, soit par voie humide, avec de l'acide azotique et du chlorate de potasse, puis alors seulement de doser le soufre. Quoique cette méthode donne de bons résultats, elle n'est pas à recommander pour les laboratoires d'usines parce que son emploi exige un temps assez long. De même, toutes les méthodes dans lesquelles le fer est oxydé et dissous en même temps que le soufre ne sont pas à recommander, car lorsque l'acide sulfurique est immédiatement précipité par le chlorure de baryum, on obtient des résultats trop faibles. $BaSO^4$ est en effet un peu soluble dans la solution de chlorhydrate de chlorure de fer (ce qui n'est pas complètement annulé par cette circonstance que le précipité de sulfate de baryte contient toujours du fer); mais si

l'on précipite d'abord le fer par l'ammoniaque, si l'on filtre et si l'on précipite seulement dans la liqueur filtrée l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, on obtient réellement des résultats tout à fait satisfaisants, mais on a affaire à un précipité très volumineux et difficile à laver (1).

F. — Dosage du phosphore.

On opère le plus commodément de la façon suivante :

2gr à 3gr de tournure sont traités jusqu'à complète dissolution dans un grand creuset de porcelaine ou dans une petite capsule par une quantité douze fois plus considérable d'acide azotique d'une densité de 1,2. On peut activer l'attaque, vers la fin de l'opération, en chauffant. On évapore à siccité au bain de sable en remuant, on oxyde complètement en chauffant fortement au contact de la flamme, on fait digérer à chaud avec de l'acide chlorhydrique fumant, on filtre, on évapore deux fois le liquide filtré avec de l'acide azotique (pour chasser l'acide chlorhydrique), on étend d'eau, on filtre si c'est nécessaire et l'on précipite le liquide filtré, vers 40° C., par une solution de molybdène.

D'après l'avis du professeur P. Wagner et du Dr Richard Kessling, de même que d'après la propre expérience de l'auteur, on doit conseiller de faire la précipitation en observant les précautions suivantes :

1° La solution doit être aussi concentrée que possible.

2° La solution doit être traitée par une quantité de solution d'azotate d'ammoniaque telle qu'elle contienne de 10 à 15 pour 100 de ce sel.

3° Avant d'ajouter la solution molybdique, il faut chauffer la liqueur au moins jusqu'à 40° C. (On peut aussi la chauffer jusque vers 90° C.).

4° Il faut un excès de solution de molybdène (on emploie de préférence une solution aqueuse de molybdate d'ammoniaque telle que 1lit contienne en dissolution 50gr d'acide molybdique ou

(1) *Voir* à l'Appendice la nouvelle et excellente méthode de Wiborgh pour le dosage du soufre. Cette méthode n'a pas été indiquée dans l'édition allemande.

68gr de molybdate d'ammoniaque); cependant cet excès, dans les conditions indiquées, n'a pas besoin de dépasser quelques centimètres cubes.

5° Après une ou deux heures de repos, on peut filtrer et on lave le résidu avec une solution d'azotate d'ammoniaque à 10 pour 100.

Le précipité, soluble seulement d'une manière tout à fait insignifiante dans l'azotate d'ammoniaque, retient surtout un peu de fer. Lorsque le lavage est terminé, on le lave avec de l'ammoniaque concentré, pas assez cependant pour trouer le filtre, dans une capsule de platine placée en dessous avec environ 20cc d'acide azotique (d'une densité de 1,2). Le phosphomolybdate d'ammoniaque est ainsi dissous, tandis que le fer qui peut exister reste sur le filtre à l'état d'oxyde. On lave avec de l'eau, on acidule au besoin avec de l'acide azotique et l'on évapore à sec au bain-marie.

Alors, d'après Finkener, on évapore les sels d'ammoniaque sur une toile métallique, directement avec la lampe à alcool (à environ 200° C.). La fin de cette opération est facilement reconnaissable par la cessation subite des vapeurs de sel ammoniac. On fait refroidir dans l'exsiccateur, on pèse et l'on s'assure du départ complet du sel ammoniac en chauffant de nouveau pendant une minute et pesant de nouveau : le poids doit rester constant.

Le précipité contient 0,03794 de son poids d'acide phosphorique (Ph^2O^5) ou 0,01657 de phosphore. D'après Stœckmann, il se compose de

20	molécules	d'acide molybdique MoO^3,
3	»	d'eau H^2O,
1	»	d'acide phosphorique Ph^2O^5,
3	»	d'ammoniaque $(AzH^4)^2O$.

On peut aussi, d'après Al. E. Haswell, faire digérer les tournures de fer ou d'acier pendant environ 12 heures, en remuant fréquemment, dans un ballon bien bouché, au besoin refroidi en le plaçant dans l'eau froide, avec une solution à 7 pour 100 de chlorure de cuivre combiné au chlorhydrate d'ammoniaque, décanter avec précaution la dissolution (qui est principalement du chlorure de fer) et laver à plusieurs reprises le résidu avec de l'eau distillée. Les eaux de lavage, plus ou moins troubles, sont filtrées pour éviter des pertes et le filtre séché est incinéré. Le résidu dans le ballon est oxydé par l'addition successive d'acide azotique

et finalement mis dans une capsule que l'on chauffe après la fin de la réaction. On ajoute les cendres de filtre dont on a parlé plus haut, on évapore à siccité pour séparer la silice, on reprend par l'acide azotique et l'on filtre. Le filtre est incinéré, traité par le carbonate de soude, dissous dans l'acide azotique, évaporé, repris par l'acide azotique. La silice pure, après filtration nouvelle, reste sur le filtre. Le liquide qui passe est réuni au premier liquide filtré, et l'on y précipite l'acide phosphorique comme précédemment. Les résultats sont précis.

S'il y a de l'arsenic ou si l'on doit doser le cuivre, la première méthode décrite doit être modifiée en ce sens que la solution des tournures de fer, après la séparation de la silice (où cependant le liquide filtré de la purification de SiO^2 doit être ajouté à la solution), est saturée d'hydrogène sulfuré, à 70° C., le résidu (composé de soufre et de sulfures métalliques) est jeté sur un filtre, le liquide filtré est chauffé pour chasser l'hydrogène sulfuré, puis on continue comme il est dit plus haut.

G. — Dosage de l'oxygène et de l'azote ainsi que des gaz inclus.

Comme ces opérations peuvent difficilement être exécutées dans les laboratoires d'usines, parce que les installations nécessaires manquent presque toujours, nous nous contenterons de donner la bibliographie la plus importante :

Détermination de l'oxygène : LEDEBUR, *Acier et fer.*

Détermination de l'azote : FRÉSÉNIUS, *Analyse quantitative.* — ULLGREEN, *Annales de Chimie et de Pharmacie* et *Journal de Chimie analytique.*

Analyse des gaz absorbés : Fr. C.-G. MULLER, *Berichte* de la Société chimique allemande.

H. — Dosage du fer.

Dans les essais du fer et de l'acier, la teneur en fer est d'ordinaire établie par différence, cependant — du moins pour les analyses complètes — il serait certainement préférable de déterminer directement le fer, car on a, par là, le contrôle de l'analyse. Il ne faut pas songer pour ce dosage à la précipitation du fer par l'am-

moniaque ni aux méthodes de détermination volumétriques. La première donne un précipité très volumineux, difficile à laver et, quand il n'est pas bien lavé, conduisant facilement à des résultats trop faibles à cause de la volatilisation du chlorure de fer; elle est aussi d'assez longue durée. Les méthodes volumétriques n'emploient pour doser le fer que de petites parties de la liqueur obtenue, de sorte que les erreurs de titrage sont multipliées.

La détermination électrolytique du fer par Alex. Classen répond à tous les desiderata. Pour cette méthode, il faut une capsule de platine d'environ $0^m,09$ de diamètre, qui est destinée à recevoir la solution de fer et sur laquelle le fer métallique est précipité; de plus, comme pôle positif, il faut un disque de platine rond, d'environ $0^m,045$ de diamètre, au milieu duquel est fixé un fil de platine d'environ $0^m,10$ à $0^m,20$ de longueur. Un support à anneau porte une borne pour un fil conducteur. Pour établir un contact certain, on ménage trois petites pointes de platine sur lesquelles on place la capsule de platine. Le fil du pôle positif est fixé verticalement dans le second bras du support isolé au moyen d'une tige en verre. Le second bras du support a naturellement aussi une borne pour l'autre fil conducteur. Comme source de courant on a deux ou trois éléments de Bunsen, et mieux, si l'on a le gaz, une pile Clamond, que l'on ménagera en ne chauffant pas avec excès. On dissout de $0^{gr},2$ à $0^{gr},5$ de tournure métallique dans l'acide chlorhydrique et l'on sépare la silice comme d'ordinaire. Le liquide filtré est évaporé à siccité au bain-marie (ou du moins très fortement réduit par évaporation pour enlever la plus grande partie de l'acide chlorhydrique), éventuellement neutralisé avec de l'ammoniaque. On ajoute 4^{gr} à 5^{gr} d'oxalate neutre d'ammoniaque et quelques centimètres cubes d'une dissolution d'oxalate de potasse neutre et l'on fait dissoudre le tout en chauffant. Si le fer est dans la dissolution à l'état d'oxydule, il se forme un liquide coloré en rouge intense par l'oxalate d'oxydule de fer et d'ammoniaque (ou de potasse); s'il existe à l'état d'oxyde, il se forme une dissolution d'oxalate de fer et d'ammoniaque (ou de potasse) colorée en vert intense. Tout acide libre détermine dans la solution de sel double d'oxydule de fer la formation d'oxalate d'oxydule de fer d'un rouge jaune plus ou moins intense, tandis que le sel double d'oxyde de fer n'est pas du tout attaqué par les acides libres. Si donc on a traité par l'oxa-

late d'ammoniaque ou de potasse une solution contenant une quantité assez grande encore d'acide chlorhydrique libre, il peut arriver que de l'oxalate d'oxydule de fer se sépare (principalement lorsqu'on chauffe) par suite de la formation d'acide oxalique libre. On laisse alors déposer le dépôt (ce qui arrive rapidement), on décante le liquide, on dissout l'oxalate en ajoutant de nouveau de l'oxalate d'ammoniaque et chauffant; enfin on réunit cette dernière liqueur à la première. Si l'on ajoute seulement de l'oxalate d'ammoniaque à la dissolution de fer, les dernières traces de fer sont précipitées très lentement. On plonge le pôle positif en platine dans la liqueur en ébullition, l'électrolyse commence. Pour éviter les projections, on recouvre la capsule en platine d'un verre de montre percé qui a été, à l'avance, enfilé sur le fil du pôle +.

Si le fer existait à l'état d'oxyde, il est d'abord réduit en oxydule, aussi la couleur verte du liquide se change en rouge, ensuite le fer commence à se déposer sur le platine en paillettes brillantes, gris d'acier, adhérant très solidement.

Lorsque tout le fer est déposé, le liquide devient incolore. Pour être tout à fait sûr que la réaction est terminée, on met une goutte de la liqueur sur un verre de montre à l'aide d'un tube capillaire (avoir soin de placer le verre de montre sur quelque chose de blanc), on acidule avec une goutte d'HCl et l'on ajoute une goutte de solution de sulfocyanure de potasse : il ne doit plus se former de coloration rougeâtre.

S'il y a du manganèse, au commencement de l'électrolyse, il se produit au pôle + une couleur rougeâtre de solution d'acide permanganique; plus tard, surtout quand on intercale encore un troisième élément Bunsen, la plus grande partie du manganèse se sépare sous forme de peroxyde de manganèse qui adhère en partie au pôle positif et nage en partie dans la solution.

Lorsque la réaction est terminée, on vide la capsule de platine, on lave d'abord le dépôt de fer avec de l'eau distillée, puis on le rince avec de l'alcool absolu et on le sèche dans une étuve chauffée préalablement à 100° C. La différence de poids entre la capsule recouverte du dépôt de fer et la capsule tarée au début donne immédiatement le fer métallique.

L'évaporation de la solution de fer dans l'acide chlorhydrique doit se faire ou bien au bain-marie ou bien au bain de sable avec

les précautions nécessaires, car sans cela du chlorure de fer pourrait s'échapper et il en résulterait naturellement une teneur en fer trop faible. Pour l'éviter, on peut aussi dissoudre la tournure dans de l'acide azotique; si, dans l'évaporation de cette dissolution, il s'est précipité de l'oxyde de fer, on peut facilement le faire rentrer dans la dissolution en ajoutant de l'oxalate d'ammoniaque solide, éventuellement aussi quelques gouttes de solution d'acide oxalique et en chauffant.

Le précipité galvanique de fer peut aussi contenir du cuivre, du nickel et du cobalt. Si ces métaux se trouvent en quantité appréciable, il faut, pour une analyse complète, les séparer de la teneur en fer trouvée électrolytiquement. Si ces métaux ne sont pas à déterminer et si le dosage du fer n'a été opéré que comme contrôle du dosage du carbone, du silicium et du manganèse, on fait entrer directement en compte le poids trouvé, mais en le désignant (d'après les résultats qualitatifs) comme : « Fer, y compris cuivre, nickel, etc. » Comme le précipité contient toujours un peu de carbone (environ 0,07 pour 100 d'après les recherches de l'auteur), le dosage, même en l'absence des métaux étrangers, est toujours un peu trop fort.

L'exactitude de cette méthode de détermination se décèle par les analyses complètes de fer et d'acier qui suivent :

Carbone.....	4,508	3,572	3,292	0,096	0,182
Silicium.....	0,400	0,727	0,561	0,054	0,040
Manganèse.....	6,225	3,122	2,840	—	0,761
Soufre.....	0,001	0,002	0,006	—	0,063
Phosphore.....	0,002	0,002	0,029	0,060	0,049
Cuivre.....					0,041
Nickel.....	89,050	92,806	93,447	100,051	traces
Fer.....					99,089
Totaux..	100,186	100,231	100,175	100,261	100,225

Si l'on considère la teneur en carbone du fer pesé et cette circonstance que les pesées n'ont pas été ramenées au vide, — ce qui fait que la teneur pour 100 de fer que l'on trouve doit être réduite, pour la première raison, d'environ 0,06, pour la seconde, d'environ 0,1 pour 100, soit ensemble à peu près 0,16 pour 100, — l'exactitude paraît réellement étonnante. On est bien près de se demander si cette méthode de détermination ne devrait pas être employée exclusivement pour le contrôle de la marche des hauts fourneaux, etc.

I. — Dosage du manganèse.

Des nombreuses méthodes proposées pour le dosage du manganèse, on ne donnera ici que les plus rapides. Le docteur W. Hampe a publié une très belle description et un examen critique d'un grand nombre de méthodes différentes pour le dosage du manganèse; un second et intéressant article a été écrit par Ledebur.

Dosage volumétrique du manganèse, d'après J. Volhard, à l'aide du permanganate de potasse.

C'est Guyard qui a proposé d'employer le permanganate de potasse pour le titrage du manganèse, conformément à la formule : $3MnO + Mn^2O^7 = 5MnO^2$. Mais la méthode ne se répandait pas, même après que Habich et, plus tard, Morawsky et Stingl se furent prononcés pour elle à la suite de résultats analytiques. Volhard prouva que les résultats de Habich ne sont qu'apparents et ne cadrent avec l'hypothèse que par suite d'une faute de calcul, tandis que Morawsky et Stingl, en neutralisant la solution avec $BaCO^3$ ont particulièrement rempli, à leur insu, les conditions dans lesquelles on réussit à obtenir MnO libre de MnO^2.

D'après les recherches de Volhard, on obtient des précipités de MnO exempt de MnO^2 en présence de sels de chaux, magnésie, baryte ou zinc, parce que le peroxyde de manganèse se combine, sous forme de manganites, avec les oxydes de ces sels. Si l'on ajoute, goutte à goutte et en remuant bien, une solution de permanganate à une solution de sel d'oxydule de manganèse chauffée à environ 100°, — que l'on a traitée par quelques gouttes de solution de sulfate de zinc, — on a un précipité de peroxyde de manganèse floconneux, brun, contenant de l'oxyde de zinc, précipité qui se dépose rapidement. Lorsque tout le manganèse est précipité, la liqueur surnageante est colorée en rose faible qui persiste et cette coloration ne disparaît ni par un repos prolongé, ni en chauffant à plusieurs reprises à 100° C. Si la teneur de la solution de permanganate est connue, on peut, d'après la quantité qu'on en a employée, calculer facilement la quantité existante de manganèse (et

conséquemment d'oxydule de manganèse). La réaction est représentée par l'égalité suivante :

$$6MnSO^4 + 2K^2Mn^2O^8 + 2ZnSO^4 + 13H^2O$$
$$= \underbrace{(10MnO^2, 2ZnO, 7H^2O)}_{\text{précipité.}} + 2K^2SO^4 + 6H^2SO^4.$$

Volhard établit son titre de caméléon de telle façon que 1^{cc} de ce caméléon donne $0^{gr},002$ de Mn (en conséquence, dans 1^{lit} d'eau il y a $3^{gr},833$ de $K^2Mn^2O^8$). La teneur en manganèse de la solution à titrer ne doit pas dépasser 0,25 pour 100.

En chauffant et en concentrant, la formation et la séparation du dépôt sont activées; elles sont retardées, au contraire, si l'on étend la liqueur et par une réaction acide. Comme de petites quantités de substances organiques qui, dans la filtration, peuvent tomber du papier à filtrer dans la solution, empêchent le prompt dépôt du précipité, Volhard acidule avec un peu d'acide azotique. (D'après Alex. E. Haswell, une goutte d'acide azotique suffit pour 100^{cc} de liqueur.)

De tous les corps qui accompagnent d'habitude le manganèse, le fer seul a une influence qui puisse troubler ce dosage. Aussi est-il nécessaire d'enlever d'abord l'oxyde de fer. D'après Volhard (*voyez* aussi Alex. E. Haswell), l'oxyde de zinc en suspension dans l'eau précipite complètement et absolument, sans trace de manganèse, tout l'oxyde de fer des dissolutions froides de Fe^2O^3 contenant MnO, sous la forme d'un hydroxyde contenant l'oxyde de zinc dense et se déposant rapidement.

Pour titrer, Volhard se sert d'une solution d'iodure de potassium acidulée avec HCl et d'hyposulfite de soude. Il étend 10^{cc} d'une solution d'iodure de potassium à 5 pour 100 avec 150^{cc} à 200^{cc} d'eau, il acidule avec 4 à 5 gouttes d'HCl pur et fait couler dans la liqueur 20^{cc} de la solution de caméléon en remuant continuellement. L'iode, mis en liberté, est titré par l'hyposulfite de soude.

Le titrage du manganèse a lieu comme il a déjà été indiqué plus haut, lorsque le fer manque complètement ou n'existe qu'en petite quantité. Mais, d'abord, la solution du sel de manganèse est traitée par environ 1^{gr} de sulfate de zinc et étendue jusqu'à ce que

100^{cc} contiennent au plus $2^{gr},25$ de manganèse. Si la solution est neutre, on acidule faiblement avec de l'acide azotique (*voir* plus haut); si elle est acide, on neutralise d'abord avec du carbonate de soude, puis on acidule faiblement avec de l'acide azotique et l'on chauffe enfin jusqu'à l'ébullition. Si, au moment du titrage, la solution n'est pas complètement claire, on la chauffe doucement pendant quelques minutes.

Pour doser le manganèse dans le fer ou l'acier, on les dissout de préférence dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique (3 : 1), on évapore à siccité, on reprend le résidu par HCl et l'eau, on filtre, on acidule le liquide filtré avec de l'acide sulfurique, on évapore au bain de sable jusqu'à développement de vapeurs d'acide sulfurique, on digère avec de l'acide azotique, on dissout dans l'eau, on neutralise avec du carbonate de soude et l'on précipite l'oxyde de fer par de l'oxyde de zinc en suspension dans l'eau. On peut tout aussi bien employer la liqueur filtrée lors de la détermination de la silice, par la méthode de Drown et Shimer; elle est également neutralisée avec Na^2CO^3, puis traitée comme ci-dessus. Ensuite, on ramène le tout à un volume déterminé, on laisse reposer et l'on filtre à travers un filtre sec. On prend, avec une pipette, 50^{cc} ou 100^{cc} de la liqueur filtrée, on acidule, on chauffe et l'on titre comme ci-dessus. Les minerais de fer sont traités d'une façon analogue.

Les analyses de contrôle, citées dans les travaux de J. Volhard, Alex. E. Haswell et Dr W. Hampe dont il est question plus haut, établissent complètement l'exactitude de cette méthode. Lorsqu'on acidule, il faut éviter tout grand excès d'acide, car cela recule notablement la formation et la séparation du précipité et par suite aussi la fin du titrage.

Volhard pose, comme condition essentielle, que la liqueur à titrer ne contienne que de petites quantités de chlore, au plus $0^{gr},5$ par litre; s'il y a plus de chlore, on évapore avec de l'acide sulfurique. C'est une condition fastidieuse surtout pour les laboratoires auxquels, tous les jours, on demande en grand nombre des dosages de manganèse prompts et exacts. Les longs et fréquents repos nécessaires pour reconnaître la réaction terminale, de même que la circonstance que, dans la plupart des cas, deux titrages sont nécessaires pour une détermination approchée et un titrage exact,

sont assujettissants. Ces inconvénients sont écartés par la modification apportée à cette méthode par C. Meineke.

Suivant la teneur de l'échantillon, de $0^{gr},5$ à 1^{gr} de la substance à essayer sont dissous dans HCl, et ce qui peut exister de FeO est oxydé par $KClO^3$ ou NO^3H. La solution sans chlore, contenant tout le fer sous forme d'oxyde, est neutralisée par l'oxyde de zinc en suspension dans l'eau.

Dans un ballon d'un demi-litre, on met de 25^{gr} à 30^{gr} de sulfate de zinc, on le dissout dans l'eau froide et l'on ajoute une quantité mesurée de solution de permanganate d'une teneur connue, quantité plus que suffisante pour la quantité de manganèse à titrer. La solution de $MnCl^2$ neutralisée avec ZnO, y compris le précipité, est ajoutée par petites parties et en agitant fréquemment. On remplit jusqu'au trait, on mélange intimement et l'on filtre sur l'asbeste (ou le coton de verre). L'excès de permanganate est mesuré dans une quantité aliquote du liquide filtré et, pour cela, Meineke se sert (d'après Kessler) d'une solution de chlorure d'antimoine.

Cette solution est préparée par la dissolution de 15^{gr} d'oxyde d'antimoine dans 300^{cc} d'acide chlorhydrique (d'une densité de 1,19) et en étendant jusqu'à 1^{lit}. On titre de la façon suivante : on traite 25^{cc} de solution de chlorure d'antimoine par 35^{cc} d'acide chlorhydrique et 250^{cc} d'eau, et l'on titre avec la solution de permanganate jusqu'à production de la couleur rouge. Quoique cette couleur disparaisse rapidement, il importe de saisir le moment d'une façon précise.

La détermination de l'excès de permanganate est tout à fait identique, en ce sens que l'on acidule 25^{cc} ou, si c'est nécessaire, 50^{cc} de la solution de $SbCl^3$ avec 35^{cc} d'HCl, qu'on y ajoute la partie aliquote du liquide filtré ci-dessus et qu'on détermine à nouveau l'excès de $SbCl^3$ par le permanganate.

Méthode de détermination du manganèse de R. Schœffel et E. Donath.

Des tournures à analyser on pèse 1^{gr} à 2^{gr} pour les produits riches en manganèse et 3^{gr} et 4^{gr} pour les pauvres et l'on dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré. A la solution refroidie, on ajoute un peu de chlorate de potasse (environ ce qui peut

tenir sur la pointe d'un couteau) et l'on fait bouillir jusqu'à ce qu'on ne remarque plus aucune odeur de chlore. Une prise d'essai du liquide ne doit pas donner de précipité bleu avec le prussiate rouge de potasse, c'est-à-dire ne doit plus contenir d'oxydule de fer.

Une faible concentration de la liqueur est utile pour enlever partiellement l'excès d'acide.

La solution est mise dans un ballon de 1^{lit}, presque neutralisée avec une solution concentrée de carbonate de soude (dont la préparation est indiquée plus bas), étendue jusqu'au trait et soigneusement agitée.

Dans un ballon contenant environ 1^{lit}, on traite (suivant la teneur en manganèse) de 1^{cc} à 2^{cc} du titrage de permanganate avec environ 200^{cc} de carbonate de potasse et autant d'eau; on chauffe à l'ébullition et alors on titre jusqu'à disparition de la couleur, à l'aide d'une burette à robinet en verre (de temps en temps on chauffe et on laisse reposer) avec la solution à essayer qui a été ramenée à 1^{lit}. Naturellement, on peut aussi employer, pour la détermination du manganèse, le liquide filtré provenant de la détermination du silicium après oxydation par le chlorate de potasse et expulsion du chlore. La marche est la même que ci-dessus.

La solution de carbonate de soude à employer s'obtient en traitant une solution concentrée et chauffée à l'ébullition de carbonate de soude chimiquement pur, par la solution de permanganate. Le mélange doit se faire par parties et en agitant, aussi longtemps et jusqu'à ce que le tout se teinte en rose faible. On laisse déposer le précipité qui s'est formé; cependant il ne gêne en aucune façon le titrage.

Cette méthode est excessivement commode, seulement elle n'est pas tout à fait exacte, car de petites quantités d'oxydule de manganèse sont toujours précipitées avec le fer à l'état de carbonate.

Dans toutes les méthodes qui viennent d'être données pour la détermination du manganèse, il peut arriver que la solution à étudier contienne de petites quantités de substances réduisant aussi le permanganate dans les solutions acides. Pour éviter les erreurs qui en résultent, une partie est fortement acidifiée par l'acide sulfurique et (pour les solutions contenant HCl après addition de chlorure de manganèse) titrée au rose avec le permanganate. Les centimètres cubes de liqueur au caméléon employés sont, après mul-

tiplication par $\frac{5}{3}$ (car Mn^2O^7 dans les solutions acides donne 5^{at} et dans les solutions alcalines seulement 3^{at} d'oxygène) et calcul pour toute la masse de liquide, retranchés des centimètres cubes de permanganate employés pour le titrage du manganèse.

Méthode de Jüptner pour le dosage du manganèse au moyen d'une analyse en poids.

Cette méthode repose sur la transformation par la calcination de l'acétate d'oxydule de manganèse en oxyde-oxydule de manganèse (Mn^3O^4). Les séparations nécessaires ont lieu par d'anciennes méthodes.

Pour doser le manganèse dans le fer et l'acier, de même que dans les minerais de fer, les scories, etc., on opère comme il suit.

La solution dans l'acide chlorhydrique de la substance à analyser dans laquelle l'oxydule de fer a été transformé en oxyde par le chlorate de potasse et le chlore chassé par l'ébullition, est neutralisée dans une fiole jaugée par le carbonate de soude. On lui ajoute une solution de sel ammoniac, on précipite à froid par $BaCO^3$ et, après addition d'ammoniaque en excès, on laisse digérer pendant longtemps en agitant. Puis on remplit jusqu'au trait, on mélange intimement et l'on filtre à travers un filtre sec.

Une partie aliquote du liquide filtré ($\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}$ du liquide total) est traitée bouillante par l'acide sulfurique pour séparer le baryum, la solution est neutralisée par l'ammoniaque avec ou sans filtration préalable, chauffée à l'ébullition et précipitée avec une quantité en excès de sulfure d'ammonium. Après avoir, pendant peu de temps, laissé refroidir et déposer le précipité, on essaie par une nouvelle addition de sulfure d'ammonium si la précipitation a été complète (le zinc qui pourrait exister doit d'abord avoir été enlevé de la manière connue avec H^2S). Puis on filtre sur un filtre aussi petit que possible et on lave avec de l'eau contenant du sulfure d'ammonium.

S'il y a peu de précipité, on peut traiter directement par l'acide acétique bouillant. Pour avoir un volume de liquide aussi petit que possible, on recommande de prendre un entonnoir avec robinet en verre, ou, si l'on prend un entonnoir ordinaire, de le munir en dessous d'un tuyau en caoutchouc, d'un tube d'écoulement en zinc et d'une pince à vis.

S'il y a une grande quantité de dépôt, ou bien on perce le filtre et l'on arrose le dépôt dans un petit verre de Bohême avec aussi peu que possible d'acide acétique, ou bien le dépôt et le filtre ensemble sont mis dans un verre, recouverts d'acide acétique et chauffés à l'ébullition. Le manganèse, dissous de l'une ou de l'autre manière, est séparé par filtration des résidus insolubles, séché dans une capsule de platine pesée; l'acide acétique est brûlé en chauffant avec précaution; finalement on calcine et l'on pèse comme Mn^3O^4.

En général, il est préférable de filtrer le dépôt de $BaSO^4$ avant la précipitation du sulfure de manganèse et d'avoir soin, par l'addition d'un excès de sel ammoniac, que le manganèse soit séparé à l'état de sulfite anhydre, car ce dernier est bien plus facilement soluble dans l'acide acétique que l'hydraté. Les résultats sont très exacts.

Méthode de W. Hampe (1).

Il faut distinguer deux cas : 1° l'analyse du ferro-manganèse, du fer et de l'acier; 2° l'analyse des minerais de manganèse.

1° On pèse 1^{gr} de la fonte miroitante ou 5^{gr} à 10^{gr} de fer ou acier à analyser et l'on dissout le métal dans 20^{cc}, 50^{cc} ou 100^{cc} d'acide nitrique $D = 1,4$.

Si l'on a affaire à une matière qui abandonne du graphite lors de la dissolution, on emploie 20 parties d'acide nitrique $D = 1,2$, on étend d'eau et l'on filtre. Le liquide filtré est enfermé jusqu'à dégagement d'épaisses vapeurs blanches.

On ajoute à la dissolution acide du chlorate de potasse par petites portions jusqu'à cessation du dégagement de vapeurs vertes. On fait bouillir pendant cinq à dix minutes, on laisse refroidir, on étend d'eau et l'on filtre sur un filtre lavé à l'acide fluorhydrique; on lave, on perce le filtre avec une pointe de verre, on détache le précipité avec une pissette et l'on achève de l'enlever avec 20^{cc} d'une dissolution de sulfate de fer ammoniacal.

On ajoute ensuite une petite quantité d'acide sulfurique étendu, on bouche le ballon avec un bouchon muni d'une soupape de Bunsen et l'on chauffe pour hâter la dissolution. Le liquide chaud est titré par le permanganate.

---

(1) Cette méthode est une addition à l'édition allemande et a été récemment communiquée par l'auteur. — (*Note de l'Éditeur.*)

Composition des réactifs.

Solution de fer. — On dissout 71gr,4085 de sulfate ferroso-ammonique dans 50cc à 100cc d'eau et l'on ramène à 1lit. 1cc représente 0,005 de manganèse.

Permanganate. — On prépare une dissolution renfermant 5gr,75475 $KMnO^4$ par litre. Cette dissolution est titrée au moyen d'acide oxalique sublimé pur. L'équation analytique est la suivante :

$$MnO^2 + 2FeSO^4 + 2HSO^4 = MnSO^4 + Fd^2(SO^4)^3 + 2MnSO^4 + 8H^2O.$$

2° Si l'on a à déterminer le manganèse dans un minerai, on opère d'une manière différente suivant la nature du minerai. Si ce dernier est soluble dans l'acide nitrique, on opère comme pour (*a*). Si l'on a affaire à une pyrolusite qui fournit par l'acide nitrique un résidu insoluble, il est facile de la mettre en dissolution par addition d'une certaine quantité d'acide oxalique. Si l'on a employé pour l'attaque du minerai de l'acide chlorhydrique ou de l'eau régale, il faut en séparer l'excès d'acide et reprendre plusieurs fois par l'acide nitrique D = 1,4, pour chasser toute trace d'acide chlorhydrique avant d'opérer la précipitation par le chlorate de potasse.

Si la liqueur renferme des sulfates dus à l'oxydation du soufre par l'acide nitrique, il faut au préalable éliminer l'acide sulfurique au moyen d'une dissolution de nitrate de baryte.

Si l'on a affaire à des silicates insolubles, on les attaque avec des l'acide chlorhydrique et de l'acide fluorhydrique exempt d'acide sulfurique, on dessèche le résidu à 100°, on reprend par l'acide chlorhydrique et l'on opère comme ci-dessus. Une désagrégation des silicates par le carbonate de soude est une opération peu pratique à cause de la mise en liberté d'acide silicique qui occasionne des soubresauts et de la présence d'une grande quantité de HCl qui ne se transforme que lentement en nitrate.

K. — Dosage du tungstène.

La méthode employée à l'Administration générale (1) impériale

(1) En Autriche.

et royale des analyses est très recommandable. On fait digérer les tournures métalliques aussi fines que possible dans l'eau régale, on amène à dessiccation complète au bain-marie la solution avec l'acide tungstique qui s'est séparé et l'on arrose la substance à essayer, couverte d'eau, avec le double de son poids de brome, qui doit être ajouté par petites portions à cause de son action énergique. L'emploi du brome présente cet avantage qu'il se sépare peu d'acide tungstique; aussi la substance à dissoudre est-elle préservée de l'oxydation, mieux que lorsqu'on emploie l'eau régale. On chauffe doucement jusqu'à ce que la partie encore non attaquée du résidu soit complètement oxydée.

La solution obtenue d'une façon ou de l'autre est évaporée à siccité avec de l'acide azotique, de nouveau imbibée d'acide azotique, puis évaporée à siccité, et ces opérations sont répétées plusieurs fois pour que l'acide tungstique et la silice passent en totalité dans le résidu insoluble, après quoi on reprend les autres parties par l'acide azotique étendu.

Le mélange d'acide tungstique et de silice ainsi séparés retient encore énergiquement de petites quantités d'oxyde de fer qui peuvent en être enlevées par l'action du carbonate de soude, puis en traitant la masse fondue par l'eau. En saturant le liquide alcalin filtré par l'acide azotique et évaporant à sec à plusieurs reprises, l'acide tungstique et la silice sont enfin isolés quantitativement et pesés ensemble.

Pour séparer les deux acides, le mieux est de les fondre avec une masse quintuple de sulfate double de potasse, de laisser seulement refroidir la masse fondue quand les flocons d'acide tungstique qu'on y voyait ont complètement disparu, puis de traiter par une solution étendue de carbonate d'ammoniaque. L'acide tungstique entre en dissolution tandis que l'acide silicique reste insoluble et est pesé. Pour avoir le poids de l'acide tungstique, on retranche le poids de la silice du poids des deux acides réunis. Dans la silice séparée de la manière indiquée, l'acide fluorhydrique ne décèle aucun élément étranger.

L. — Dosage du titane.

Th. M. Drown et Porter W. Shimer chauffent les tournures de fer dans une nacelle de porcelaine à l'intérieur d'un tube à combustion, que traverse un courant de chlore pur et sec. Le tube doit être assez long pour retenir complètement le chlorure de fer qui se volatilise. A ce tube se fixent trois tubes en U, remplis d'eau, où sont arrêtés les chlorures de silicium et de titane. Après la fin de l'opération, on verse le contenu de ces tubes dans une capsule de porcelaine, on acidule fortement avec de l'acide chlorhydrique et l'on évapore après avoir ajouté 15cc d'acide sulfurique d'une densité de 1,23 pour chasser HCl. Enfin on filtre et dans la liqueur filtrée on précipite l'acide titanique par une ébullition prolongée, pour laquelle il faut continuellement renouveler l'eau évaporée. On filtre et on lave avec de l'eau. Dans la liqueur filtrée on neutralise l'acide libre avec de l'ammoniaque, puis on vérifie, en recommençant l'ébullition, si de l'acide titanique est encore séparé. Le dernier liquide filtré est essayé avec de l'ammoniaque. Le précipité est séché, calciné après addition d'un peu de carbonate d'ammoniaque et pesé comme acide titanique.

M. — Dosage du cuivre.

Le dosage du cuivre peut se faire ou bien d'après la méthode indiquée dans l'*Examen des fondants,* ou bien, ce qui semble particulièrement recommandable, pour de très faibles teneurs en cuivre, d'après la méthode colorimétrique de Heine.

Cette méthode repose sur la coloration de solutions cuivriques ammoniacales. D'après Müller, les solutions sont d'autant plus verdâtres qu'elles contiennent plus d'ammoniaque ou de sels ammoniacaux ; la solution dans l'acide azotique donne une couleur bleue plus intense que la solution dans l'acide sulfurique ; le chlorure de cuivre semble plus verdâtre, aussi emploie-t-on de l'acide azotique même pour faire la dissolution. Après quelque temps même, les solutions normales d'un bleu pur (c'est-à-dire les plus faibles) deviennent verdâtres par l'évaporation de l'ammoniaque, on doit donc en préparer de nouvelles de temps en temps si l'addition de quelques

gouttes d'acide azotique et d'ammoniaque ne remédie à rien. Les substances organiques altèrent également la couleur, aussi doit-on renoncer aux filtres. La solution normale est préparée par la dissolution de $0^{gr},1$ de cuivre dans 1^{cc} d'acide azotique d'une densité de 1,2, l'addition de 125^{cc} d'ammoniaque d'une densité de 0,95 et en étendant à 200^{cc}, de façon que chaque centimètre cube contienne $0^{gr},0005$ de cuivre. Cette solution peut être conservée dans un tube en verre soufflé.

10^{gr} du minerai, de la tournure de fer, etc., sont dissous dans HCl; la solution portée à l'ébullition, étendue, traversée par un courant d'hydrogène sulfuré, filtrée; le sulfure de cuivre est incinéré avec le filtre dans un creuset de porcelaine, dissous avec quelques gouttes de HCl concentré; HCl est chassé par l'évaporation avec de l'acide azotique; on rend ammoniacal, on filtre si c'est nécessaire, on place la solution bleue dans une éprouvette graduée et on l'étend assez pour que sa couleur concorde avec celle de la solution normale.

Pour la fonte et l'acier, ce dosage se fait en même temps que celui du soufre. S'il y a moins de 0,1 pour 100 de cuivre, ce dosage est plus exact que l'analyse en poids.

Le dosage des autres métaux se fait par les méthodes indiquées à l'article *Examen des fondants*. Pour la détermination du chrome, R. Schœffel et Peterson ont donné des méthodes très pratiques, pour lesquelles nous renvoyons aux travaux originaux (1).

N. — Dosage des scories (du laitier) dans la fonte (d'après Eggertz).

Les tournures aussi fines que possible et recouvertes d'eau, sont dissoutes en les traitant par l'iode; le résidu est porté à l'ébullition avec une solution saturée de carbonate de soude pur, filtré, bien lavé et calciné avec courant d'air (pour brûler le carbone). Ensuite, le résidu, pour chasser tout le fer, est calciné d'abord dans un courant d'hydrogène, puis dans un courant de chlore, épuisé par de l'eau, de nouveau porté à l'ébullition avec une solution de carbonate de soude, filtré, bien lavé, calciné et pesé.

(1) *Berichte*, XII, R. Schöffel. — *Œsterr. Zeitschrift*, 1884, Peterson.

II. — EXAMEN DES MINERAIS ET FONDANTS (LITS DE FUSION).

Les plus importants minerais à analyser sont : le minerai magnétique, l'hématite rouge, l'hématite brune, le minerai argileux, le minerai des marais, l'ilménite, la franklinite, le minerai spathique, la sphérosidérite, le minerai carbonaté, la chamoisite. Il faut ajouter à cette liste les résidus de la calcination des pyrites (pyrite de fer, marcassite et pyrite magnétique); puis les scories de Bessemer, du procédé Martin, des fours à réchauffer; les battitures, les oxydes de laminoirs, etc.

Les fondants servent surtout à obtenir des scories convenables; on les distingue donc en basiques (calcaire, dolomie, etc.) et acides (roches siliceuses et alumineuses, comme la quartzite, le grès, la bauxite, l'argile, le schiste argileux, l'argile schisteuse, la diabase, etc.). Dans ces derniers temps, on a aussi ajouté des matières phosphorées pour produire la fonte Thomas.

Ce qui importe avant tout, c'est la détermination de la teneur en fer (dans les minerais et les scories), la détermination de la proportion de la silice aux bases présentes (dans toutes les matières à fondre pour le calcul du lit de fusion), enfin la détermination du manganèse, du soufre et du phosphore.

En ce qui concerne la manière de faire les prises d'essai, tout ce qui est nécessaire a déjà été dit page 62, à l'article *Prises d'essai,* cependant on doit rappeler ici qu'il faut mettre des soins particuliers à obtenir un échantillon moyen exact, surtout pour les minerais, car ce n'est que dans ce cas que l'on peut s'attendre à avoir une analyse exacte.

Avant de commencer l'analyse, il est toujours bon d'examiner attentivement la substance à analyser (même à la loupe), car on peut avoir ainsi des données sur la nature des minéraux mélangés (pyrites, quartz, mica, etc.).

Nous donnons dans ce qui suit la marche générale pour la détermination de toutes les substances à considérer. Nous ajoutons la description des méthodes de dosage particulières, autant qu'elles ne sont pas déjà données dans le § I, *Examen du fer et de*

l'acier, et aussi la détermination du rapport entre les acides et les bases. Naturellement les méthodes d'analyse par les volumes seront indiquées en première ligne, car, en dehors d'une exactitude tout à fait satisfaisante, elles sont, pour la plupart, plus simples et plus expéditives que les méthodes d'analyse par les poids.

A. — Marche générale.

La marche générale suivante pour l'analyse des minerais de fer, etc., comprend la détermination des substances les plus importantes en général, de telle sorte qu'elle peut servir de base pour la plupart des travaux d'analyse inorganique. Elle est tracée à l'aide de Frésénius (*Traité de Chimie analytique*), E. Fleischer (*Méthode de titrage*), et autres Ouvrages, en particulier de Alex. E. Haswell (*Nouvelle marche pour les dosages analytiques volumétriques et la séparation des métaux*); depuis des années, elle est employée avec avantage dans la laboratoire de l'auteur.

Suivant le besoin auquel l'analyse doit répondre, la poudre fine du corps à analyser est séchée, soit à l'air, soit à 100° C., puis conservée en quantité suffisante pour toute l'analyse, dans un tube en verre bouché à l'émeri, de ceux qui vont sur la balance.

Perte par calcination. — Une partie de la prise d'essai est calcinée dans un creuset de platine, jusqu'à constance du poids; la différence de poids correspond à la perte par calcination. Cette perte peut consister en eau, acide carbonique et matières organiques (non compris le poids de l'oxygène, qui peut éventuellement se combiner pour oxyder l'oxydule de fer, etc.).

Eau. — La quantité d'eau hygrométrique s'obtient en séchant une partie du minerai de 100° à 110° C. au bain-marie ou au bain de sable. Il est rare que l'on demande le dosage de l'eau chimiquement combinée.

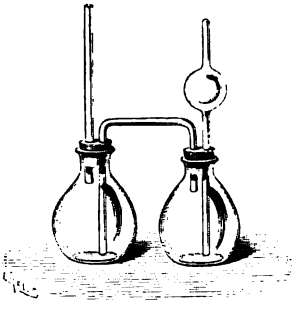
S'il n'y a pas d'autres corps volatils et s'il n'y a pas non plus de corps absorbant de l'oxygène, la détermination de la perte par calcination donne immédiatement la quantité d'eau; au cas contraire, il faut la déterminer directement, ce qu'on fait le plus commodément en plaçant une quantité pesée de la substance à analyser dans une nacelle et dans un tube à combustion et en calcinant

dans un courant d'air sec. Le courant d'air est produit le plus commodément à l'aide d'un aspirateur, et pour le sécher, on le fait passer, avant le tube à combustion, dans un tube en U préparé avec de l'acide phosphorique anhydre et de l'acide sulfurique ou avec de la pierre ponce et de l'acide sulfurique concentré.

Comme des parties de la substance à essayer pourraient facilement s'en aller en poussière, le tube à combustion est rétréci derrière la nacelle et bouché avec un léger tampon d'asbeste. A la partie rétrécie, se fixe pour l'absorption de l'eau un tube en U semblable à celui qui vient d'être décrit (le chlorure de calcium n'est pas à recommander, car, d'une part, il ne sèche pas aussi complètement que l'acide phosphorique ou l'acide sulfurique, et, d'autre part, il absorbe aussi un peu d'acide carbonique).

Acide carbonique. — Ce dosage n'est pas nécessaire dans la

Fig. 57.

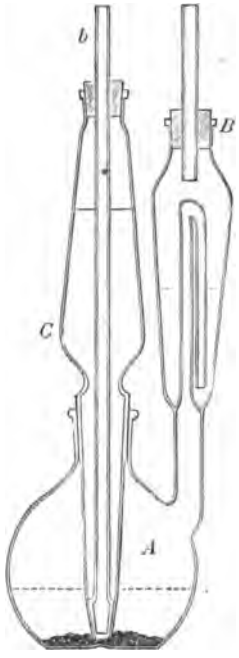


plupart des cas. Lorsqu'il doit être fait, le plus simple est de doser par la perte de poids à l'aide de l'appareil de la *fig.* 57, de l'appareil construit par Geissler (*fig.* 58), ou d'un des nombreux autres appareils inventés à cet effet.

Le ballon dessiné à gauche (*fig.* 57), sert à recevoir la substance pesée et de l'eau. La pipette enfoncée à travers son bouchon est remplie d'une quantité d'acide chlorhydrique plus que suffisante pour la décomposition de la substance, puis est fermée à sa partie supérieure à l'aide d'une boulette de cire bien malaxée, ce qui empêche l'acide chlorhydrique de s'écouler. Au commencement, la pipette est remontée assez haut à travers le bouchon, pour qu'elle

n'atteigne pas la surface de l'eau dans le ballon. Le second ballon est rempli d'acide sulfurique concentré, pour sécher l'acide carbonique dégagé. Lorsque l'appareil est préparé comme il vient d'être dit, on le pèse; la pipette est descendue de façon à toucher presque le fond du ballon, et on laisse l'acide chlorhydrique couler par petites quantités tant que la décomposition n'est pas terminée.

Fig. 58.



Alors on chauffe à l'ébullition le ballon de décomposition, après avoir préalablement enlevé la boulette de cire, et l'on aspire de l'air à travers l'appareil pour chasser l'acide carbonique. Après le refroidissement, on pèse; la perte de poids correspond exactement à l'acide carbonique qui se trouvait dans la matière. L'appareil qui vient d'être décrit, et qui se distingue par sa simplicité, présente un grave inconvénient : le poids en est assez considérable. L'appareil de Geissler, bien plus léger quoique plus compliqué, remédie à cet inconvénient,. Le ballon à deux cols (*fig.* 58) sert à recevoir la substance à essayer et un peu d'eau. Le plus long

col de ce ballon *B*, qui renferme un tube en verre recourbé qui lui est soudé, est rempli d'acide sulfurique concentré et la pipette *C*, qui entre dans le second col et y est rodée, est remplie (à l'aide d'une pipette) d'acide chlorhydrique à 10 pour 100. Le tube en verre *b*, qui est rodé hermétiquement à la partie inférieure de la pipette *C*, est fermé en haut à l'aide d'une boulette de cire, et tout l'appareil est pesé. La suite de l'opération est exactement semblable à celle qui a été décrite ci-dessus.

La modification suivante du procédé de Pettenkofer donne un résultat plus exact : 1^{gr} à 2^{gr} de la substance à analyser sont placés dans une fiole avec quelques fragments de zinc granulé. Le bouchon en caoutchouc du ballon, outre un tube abducteur des gaz, porte encore un tube à boule, muni d'un robinet en verre, qui descend jusqu'au fond du ballon. Le tube à boule est rempli d'acide chlorhydrique auquel on ajoute une grande quantité de chlorure de fer, pour éviter un développement d'hydrogène sulfuré. Au tube abducteur des gaz sont fixés deux petits ballons, chacun avec 100^{cc} de solution claire de baryte caustique, à travers laquelle les gaz développés doivent passer, de même que deux tubes de Peligot remplis de la même solution, dont le premier doit retenir les traces d'acide carbonique qui n'auraient pas été absorbées par les ballons, et le second doit arrêter l'air extérieur.

On fait couler une petite quantité d'acide chlorhydrique dans le ballon, de façon qu'il se dégage plus d'acide carbonique que d'hydrogène, on chauffe peu au commencement, puis de plus en plus, progressivement, en ajoutant de temps en temps de nouvelles quantités d'acide chlorhydrique. Lorsque la plus grande partie de l'acide carbonique est dégagée, on produit, en ajoutant une plus forte quantité d'acide chlorhydrique, un vif dégagement d'hydrogène et l'on maintient le contenu du ballon en ébullition tranquille. Après dix minutes environ, tout l'acide carbonique est chassé. On laisse refroidir, on verse le contenu des deux petits ballons à absorption et des tubes en U dans un vase à précipiter et l'on précipite de suite l'excès de baryte à l'aide d'une solution chaude d'environ 3^{gr} d'oxalate d'ammoniaque faiblement acidulée d'acide oxalique. Comme l'ammoniaque caustique qui se dégage ici se comporte d'une façon très indifférente vis-à-vis de l'acide carbonique, et que même le carbonate d'ammoniaque, s'il

devait malgré tout s'en produire, n'agit que très lentement sur l'oxalate de baryte et que ce dernier, dans les circonstances données, n'agit pas sur le carbonate de baryte, toutes les erreurs qui pourraient résulter de l'absorption de l'acide carbonique sont évitées.

Le précipité de carbonate et d'oxalate de baryte est bien lavé à l'eau chaude (en décantant), les eaux de lavage filtrées, le filtre finalement percé et le précipité adhérant au filtre réuni à la masse principale au moyen de la pissette; le tout est dissous dans une quantité mesurée de liqueur titrée d'HCl, placé dans un ballon jaugé; l'excès de baryte est précipité, dans la solution chaude, par du sulfate de potasse; on remplit jusqu'au trait avec de l'eau distillée, *on mêle bien* et l'on filtre à travers un filtre grand et *sec*. Dans une partie déterminée du liquide filtré, on titre l'acide libre avec la liqueur ammoniacale. La différence entre l'acide chlorhydrique employé pour la dissolution et l'acide libre constaté par le titrage est équivalente à la quantité d'acide carbonique à doser : une partie en poids d'HCl correspond à 0,602739 parties en poids d'acide carbonique.

Substances organiques. — Elles ne sont pour ainsi dire jamais à doser. Il faudrait dissoudre une grande quantité du corps à analyser dans HCl, à une douce chaleur, rassembler le résidu sur un filtre, bien laver, sécher et soumettre à l'analyse élémentaire (Voir *Examen des combustibles*).

Acide titanique. — Une partie de la prise d'essai finement pulvérisée est placée, dans une nacelle, dans un tube en porcelaine et calcinée pendant plusieurs heures dans un courant d'hydrogène; on force à la fin aussi fortement que possible la calcination; le résidu de calcination, qui contient le fer finement divisé et à l'état métallique, est traité dans un ballon par l'acide sulfurique étendu et la dissolution est aidée par une douce chaleur. Lorsque tout est dissous, la nacelle que l'on avait fixée par son anse à un fil de platine, est sortie et rincée, et la liqueur est filtrée. Le résidu est lavé, calciné, fondu avec du sulfate acide de potasse et le produit de la fusion est traité par de l'eau froide. Le résidu resté insoluble est réuni sur un filtre et lavé; c'est de l'acide silicique pur et, après l'incinéra-

tion, on peut le peser comme tel. Dans la liqueur filtrée on précipite l'acide titanique (en présence du fer, après avoir d'abord fait passer un courant d'hydrogène sulfuré) par une ébullition prolongée en renouvelant l'eau évaporée; on filtre, on lave avec de l'eau, on incinère et l'on pèse comme acide titanique. Si la liqueur est très acide, avant l'ébullition on neutralise pour la plus grande partie l'acide libre par l'ammoniaque. On s'assure de la séparation complète de la silice en faisant de nouveau bouillir la liqueur filtrée, dont l'acide libre a encore été neutralisé à nouveau.

Dosage des autres corps.

Une partie considérable de la substance à analyser (de 4^{gr} à 6^{gr} environ pour les pierres calcaires et autres substances analogues, de 10^{gr} à 15^{gr} pour les minerais de fer) est calcinée; le résidu de calcination est mis à digérer à chaud avec de l'acide chlorhydrique fumant et, s'il y a des sels d'oxydule de fer, oxydé avec $KClO^3$. Dans ce but, on chauffe la dissolution contenant de l'HCl libre et l'on ajoute le chlorate de potasse par petites portions, jusqu'à ce que la liqueur sente le chlore également après avoir été chauffée longtemps; on fait bouillir la dissolution pour chasser le chlore, tant que toute odeur de chlore n'a pas disparu. Pour vérifier si tout le fer est transformé en oxyde, on prend à l'aide d'un agitateur une goutte de solution qu'on met sur une plaque de porcelaine blanche et l'on place auprès une goutte d'une solution de prussiate rouge de potasse, de telle façon que les deux gouttes se réunissent lentement; il ne doit pas se produire de couleur bleue. Puis, pour séparer la silice, on évapore la liqueur à siccité, on reprend par l'acide chlorhydrique (*voir* le dosage de Si dans le fer et l'acier, p. 130) et l'on filtre; le résidu est calciné, traité par le carbonate de soude dissous dans HCl, évaporé à siccité, repris par HCl et filtré.

La silice se trouvant sur le filtre est pesée comme telle (s'il y a de l'acide titanique, elle en contient une partie, et doit, pour en être purifiée, être traitée par la méthode décrite p. 161). La liqueur filtrée est, ou bien traitée par elle-même (gangue), ou bien réunie à la première liqueur filtrée. Dans tous les cas, l'examen des deux liqueurs se fait d'après la marche indiquée plus bas, marche

dans laquelle, pour en rendre l'application générale, on a aussi admis quelques éléments qui ne sont pas contenus dans les substances à fondre que nous traitons dans ce Chapitre.

La dissolution par l'acide chlorhydrique est placée dans un ballon jaugé (de 1 demi-litre à 1 litre). On remplit d'eau distillée jusqu'au trait et l'on mélange intimement. Des parties aliquotes de cette dissolution sont employées pour les recherches ultérieures. Sans autre préparation ou séparation importante, peuvent se doser dans cette solution les éléments indiqués au Tableau I (à la page suivante), les alcalis ne peuvent être dosés que lorsque la liqueur filtrée provenant de la gangue n'est pas examinée. Si c'est là le cas, une seconde partie de la prise d'essai doit être traitée soit par l'acide fluorhydrique, soit par la baryte (*voir* plus loin).

Pour la détermination des autres métaux (*voir* p. 166 et suivantes), l'arsenic, l'antimoine, l'étain et le mercure, lorsqu'il y en a, doivent être éliminés. S'il n'y en a pas, le bismuth, le cadmium et le cuivre peuvent être dosés dans une partie de la première dissolution.

Pour le dosage du manganèse, du cobalt, du nickel, du zinc, du strontium, du calcium et du magnésium, il faut éliminer tous les métaux qui peuvent être précipités d'une dissolution acide par l'hydrogène sulfuré. A cet effet, on recommande la marche générale suivante :

La dissolution dans l'acide chlorhydrique, convenablement étendue, est saturée par H^2S dans un ballon jaugé; on remplit jusqu'au trait, on laisse déposer, on filtre à travers un filtre sec.

TABLEAU I.

Alcalis (d'après Fleischer).	Aciduler avec H^2SO^4 une partie de la première dissolution débarrassée d'ammoniaque et de combinaisons ammoniacales, évaporer à siccité, dissoudre dans l'eau, précipiter à chaud avec de l'eau de Ba O et de la solution de Ba S, faire passer CO^2 en chauffant, étendre jusqu'au trait après le refroidissement, filtrer.	Dans une partie du liquide filtré, titrer les alcalis avec de l'acide normal, la différence avec ce qui suit.....	Na.
		Dans une autre partie du liquide filtré, précipiter K avec de l'acide tartrique et de l'acétate d'ammoniaque séparer de Na, d'après Fleischer, titrer le précipité de tartre avec la solution normale de KHO.....	K.
Baryum.	Précipiter dans une partie de la liqueur primitive avec H^2SO^4 normal mesuré, déterminer volumétriquement l'excès d'acide d'après Wildenstein, avec $BaCl^2$ et $K^2Cr^2O^7$.....		Ba.
Alumine, Chrome.	Neutraliser avec Na^2CO^3 une partie de la dissolution primitive, traiter par une dissolution de sel d'oseille, ensuite digérer avec Na^2S et une lessive de Na OH pur, en excès, à 50° ou 60° C., remplir jusqu'au trait, filtrer à travers un filtre sec, chauffer une partie de la liqueur filtrée avec B ou de l'hyposulfite de soude, précipiter avec $BaCl^2$ et $K^2Mn^2O^4$, filtrer.	Aciduler la liqueur filtrée avec $HAzO^3$, saturer avec $NaC^2H^3O^2$, précipiter avec Na^2HPhO^4, filtrer, peser directement le précipité ou le dissoudre dans HCl, précipiter avec une quantité mesurée de Na^2HPhO^4 et d'acétate de Na, titrer avec l'urane l'excès de Ph^2O^4.....	Al.
		Laver le précipité de Cr^2O^3, introduire dans une solution mesurée et vérifiée immédiatement avant d'opérer, de $FeSO^4 + 7aq$, retitrer avec $K^2HS^2O^4$.....	Cr.
Urane.	Faire digérer une partie distincte de la solution primitive avec AzH^4SH et beaucoup de carbonate d'ammoniaque, filtrer, chauffer la liqueur filtrée avec $HAzO^3$, traiter par $NaC^2H^3O^2$ en excès, titrer avec Na^2HPO^4..		Ur.
Fer.	Dans une partie de la solution primitive le fer est titré, d'après Oudemans-Haswell avec $Na^2S^2O^4$ et $K^2Cr^2O^7$.		Fe.

TABLEAU I (*suite*)

Plomb.	En l'absence de Mn, FeO et Co, il est titré directement, d'après Haswell, avec $K^2Mn^2O^8$; au cas contraire, dans une partie de la solution primitive, on précipite avec H^2SO^4, on pèse directement ou bien on fait digérer à chaud le précipité lavé avec du carbonate d'ammoniaque, on dissout $PbCO^3$ dans HNO^3 et l'on titre avec $K^2Mn^2O^8$.	Pb.
Argent.	Directement titré d'après Volhard avec $CAzSNH^4$, ou, s'il y a beaucoup de Cu, précipité comme AgCl, dissous dans NH^3, de nouveau dissous dans $HAzO^3$ avec le précipité de AzH^4SH, enfin titré comme ci-dessus.....	Ag.
Acide sulfurique.	Dans une partie de la solution Fe^2O^3 et Al^2O^3 sont précipités par l'ammoniaque, on filtre et, dans une partie aliquote de la liqueur filtrée, l'acide sulfurique est dosé avec $BaCl^2$ soit par l'analyse en poids, soit volumétriquement, d'après Wildenstein.....	SO^3.
Acide phosphorique.	Dans au moins 200cc de la solution, l'acide phosphorique est précipité par le molybdate d'ammoniaque et pesé, d'après Finkener, comme phosphomolybdate d'ammoniaque.....	Ph^2O^5.

Une partie aliquote de la liqueur filtrée sans eau (de lavage) sert de dosage de Mn, Co, Ni, Zn, Sr, Ca et Mg.

Le précipité lavé est digéré, avec une solution de Na^2S, dans un excès de lessive pure de NaOH et filtré.

Le précipité, dissous dans $HAzO^3$, sert au dosage de Bi, Cd et Cu.

La liqueur filtrée sert au dosage de As, Sb, Sn et Hg.

N. B. Naturellement l'opération se simplifie en l'absence de l'un ou de l'autre groupe de métaux.

TABLEAU II.

DOSAGE DE L'ARSENIC, DE L'ANTIMOINE, DE L'ÉTAIN ET DU MERCURE.

- La solution de ces métaux dans le sulfure alcalin est chauffée avec NH^4Cl en excès et filtrée.
  - Le résidu est ou bien directement pesé comme HgS, ou bien oxydé avec de l'acide chlorhydrique bromuré, chauffé au bain-marie pour chasser le brome, précipité comme Hg^2Cl^2 avec $FeSO^4 + 7aq + KHO$ et, d'après Haswell, titré avec $K^2Mn^2O^8$. ..... Hg.
  - La liqueur filtrée est acidulée par HCl étendu, filtrée, le précipité lavé.
    - En présence d'une quantité relativement considérable d'As, le précipité est chauffé avec HCl trois fois étendu et filtré.
      - Précipité de As^2S^3.
      - Solution de Sb et Sn.
        - (Dans le premier cas, As^2S^3 est dissous dans le carbonate d'ammoniaque), le soufre est séparé par digestion avec $AgAzO^3$, on filtre, on titre avec l'iode dans la liqueur filtrée après avoir saturé avec Na^2CO^3.. ..... As.
    - En présence de peu d'arsenic, traiter avec 1,50 de carbonate d'ammoniaque et filtrer.
      - Précipité de Sb, Sn.
      - Solution d'As.
        - Solution dans HCl des sulfures de Sb et Sn est débarrassée de H^2S par l'ébullition, et ensuite partagée en deux parties.
          - Dans une partie, précipiter Sn avec Zn, dissoudre la poussière métallique dans HCl ; traiter la solution de Sn^2Cl^4 par le sel de seignette, alcaliniser fortement avec Na^2CO^3, titrer avec l'iode..... Sn.
          - Traiter l'autre partie de la solution ($SnCl^4 + SbCl^3$) par le sel de seignette, alcaliniser fortement avec Na^2CO^3, titrer avec l'iode..... Sb.

TABLEAU III.

DOSAGE DU BISMUTH, DU CADMIUM ET DU CUIVRE.

Dans une partie de la liqueur primitive ou de la liqueur débarrassée de Hg, As, Sn et Sb, on précipite Ag, Pb et Bi par Na Cl, Na^2SO^4 et beaucoup d'eau chaude et l'on filtre.	On fait digérer le précipité complètement lavé avec HNO^3 étendu, on filtre, on met dans $FeSO^4 + 7Aq$ le Bi précipité dans la solution à l'état de chromate et l'on titre à nouveau avec $K^2Mn^2O^8$ (d'après Fleischer)			Bi.
	Réduire une partie aliquote de la liqueur filtrée avec SO^2 (partager en deux parties).	Précipiter une partie avec le sulfocyanure d'ammonium et filtrer.	Dans la liqueur filtrée précipiter Cd comme sulfure et doser volumétriquement d'après C.A.M. Balling.	Cd.
		Précipiter une partie avec la liqueur titrée de sulfocyanure d'ammonium, titrer à nouveau l'excès avec $AgAzO^3$ d'après Volhard ou Cu.	Dans le précipité doser le Cu comme sulfure par l'analyse en poids.....	Cu.

TABLEAU IV.

DOSAGE DU COBALT, DU NICKEL, DU MANGANÈSE, DU ZINC, DU CALCIUM ET DU MAGNÉSIUM.

- Neutraliser avec Na^2CO^3 la liqueur filtrée débarrassée de As, Sb, Sn, Hg, Bi, Cd, Cu, etc., précipiter à froid par $BaCO^3$ après addition de AzH^4Cl, traiter par AzH^3 en excès, faire digérer un temps assez long, en remuant, remplir jusqu'à la marque, filtrer, (le précipité contient Fe, Al, Cr, Ur). Précipiter à chaud une partie aliquote de la liqueur filtrée avec 1,5o de carbonate d'ammoniaque et filtrer.
  - Filtrer le précipité après l'avoir lavé dans une solution étendue de H^2SO^4, partager la liqueur filtrée en trois parties.
    - Neutraliser une partie avec Na^2CO^3, ajouter ZnO, titrer avec $K^2Mn^2O^8$ d'après Volhard..... Mn.
    - Des deux autres tiers précipiter le Mn avec NaClO ou, d'une solution acétique, avec le Br, filtrer; partager la liqueur filtrée en deux parties.
      - Précipiter une partie avec $(AzH^4)^2CO^3$, filtrer le précipité et titrer avec HCl: la différence avec la partie suivante..... Sr.
      - Précipiter l'autre partie avec du carbonate et de l'oxalate d'ammoniaque dissoudre le précipité dans HCl étendu, titrer avec $K^2Mn^2O^8$..... Ca.
  - Partager le liquide filtré en trois parties.
    - Traiter une partie par Na^2HPhO^4 en excès, alcaliniser fortement avec AzH^3, filtrer le précipité de $MgAzH^4PhO^4$, laver avec AzH^3 (1 : 3), évaporer à siccité pour chasser AzH^3, amener la solution dans $C^2H^4O^2$ à un volume déterminé, dans une partie aliquote, titrer avec la liqueur titrée d'urane..... Mg.
    - Chauffer une partie avec KHO au bain-marie pour décomposer les sels ammoniacaux, étendre avec H^2O, précipiter Co et Ni comme sesquioxydes à l'aide de Br, placer dans $FeSO^4 + 7aq$, retitrer avec $K^2Mn^2O^8$.
      - Titrer par $K^2Mn^2O^8$, après addition de ZnO, Co dans une partie séparée de la liqueur filtrée neutralisée..... Co.
      - Par différence..... Ni.
    - Dans une partie de la liqueur filtrée, le Zn est précipité par H^2S comme ZnS, en observant toutes les précautions et est pesé directement ou bien dissous dans HCl, évaporé à siccité et titré, d'après C. A. M. Balling, avec Na^2S (la phénolphtaléine comme indicateur)..... Zn.

TABLEAU V.

EN L'ABSENCE DE COBALT ET DE NICKEL, LES DERNIERS DOSAGES SE SIMPLIFIENT COMME IL SUIT :

- La solution, libre des métaux du cinquième et du sixième groupe est précipitée par $BaCO^3$ (sans addition de AzH^4Cl et AzH^3) et filtrée.
  - Dans une partie de la liqueur filtrée, dosage, comme ci-dessus, de..... Mn.
  - Le reste de la liqueur filtrée est traité par une quantité calculée de $K^2Mn^2O^8$ pour séparer Mn ou exactement précipité avec une solution concentrée de permanganate après addition d'une petite quantité de $BaCl^2$. On filtre, on sépare le liquide filtré en trois parties.
    - Dans une partie, on obtient, comme ci-dessus, le.. Zn.
    - Le reste de la liqueur filtrée est précipité à chaud par AzH^4CO^3 et filtré.
      - Le précipité lavé est dissous dans H^2SO^4 étendu et partagé sans filtrer en deux parties.
        - Une partie comme ci-dessus..... Sr.
        - Une partie comme ci-dessus..... Ca.
    - Le liquide filtré est traité comme ci-dessus pour le dosage de..... Mg.

B. — Description des méthodes de séparation et de dosage, prises isolément.

Dans ce qui suit, les méthodes de séparation et de dosage prises isolément sont traitées dans le même ordre que dans les Tableaux.

Alcalis. — La détermination des alcalis, comme on l'a déjà rappelé, n'est possible dans la dissolution chlorhydrique que quand aucune opération n'a été faite avec les carbonates alcalins. En conséquence, dans la plupart des cas, il est préférable de peser une partie de la substance primitive pour le dosage des alcalis. S'il y a des silicates qui ne sont pas complètement décomposés par HCl ou HSO^4, on recommande de traiter, dans une capsule de platine, par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, la prise d'essai pesée pour le dosage des alcalis et d'évaporer à siccité au bain-marie, sous une hotte tirant bien. Toute la silice s'en va, et l'on a les métaux à l'état de sulfates. On fait bouillir avec de l'eau et l'on filtre.

Si l'on a à doser les alcalis dans une solution déjà préparée, on peut d'abord, pour chasser les sels ammoniacaux (s'il y en a), en évaporer la plus grande partie après addition de baryte caustique, aciduler avec de l'acide sulfurique (filtrer le précipité, qui pourrait se former, de sulfates insolubles ou difficilement solubles), évaporer à siccité et, de même, reprendre par l'eau. La solution aqueuse obtenue d'une manière ou de l'autre, est (pour séparer la plus grande partie des oxydes métalliques et de l'ammoniaque) traitée par le baryte caustique et le sulfure de baryum et portée quelque temps à l'ébullition. Alors, pour enlever aussi les terres alcalines et les terres, on fait passer CO^2 dans la solution chaude, on porte de nouveau à l'ébullition, on ramène à un volume déterminé, on mélange bien et l'on filtre à travers un filtre sec. La liqueur filtrée ne contient que de la potasse et du carbonate de soude.

Un volume jaugé de la liqueur filtrée est traité par la teinture de tournesol; on ajoute un excès mesuré de liqueur acide titrée et l'on chasse tout l'acide carbonique par l'ébullition. L'excès d'acide est déterminé par de la liqueur ammoniacale titrée. On a

ainsi la quantité de potasse et de soude correspondant au reste d'acide saturé, et finalement on calcule cette quantité pour le volume total.

Une seconde partie mesurée de la liqueur filtrée est saturée par l'acide tartrique et est décomposée par le tartrate acide de soude. A la liqueur refroidie on ajoute, en remuant, le double de son volume d'alcool et l'on filtre. Sans laver le résidu, on le met avec le filtre dans une étuve à sécher, pour chasser tout l'alcool; ensuite on dispose le filtre, on seringue le précipité dans un vase de Bohême à l'acide d'une solution froide et saturée de tartre, on fait digérer pendant un quart d'heure, en remuant fréquemment et à la température ordinaire, avec environ 100^{cc} de la même dissolution, on filtre de nouveau et on lave avec une dissolution de tartre. Puis on le fait de nouveau passer dans un vase à précipiter, on ajoute de la teinture de tournesol et l'on titre avec l'ammoniaque. Comme le précipité se compose de tartrate acide de potasse, la quantité employée d'ammoniaque est immédiatement équivalente à ce qui existe de potasse. Si l'on calcule pour le volume total, on a dosé la teneur en potasse; la différence entre le dosage précédent et celui-ci correspond à la soude.

On a, par exemple, pesé $0^{gr},9$ de n'importe quelle substance, traité comme ci-dessus et étendu à 300^{cc} la solution des carbonates alcalins.

Pour le titrage des carbonates, on a employé 100^{cc} de la liqueur filtrée et l'on a ajouté 50^{cc} d'un acide chlorhydrique dont chaque centimètre cube contient $12^{mgr},17$ d'HCl et, par conséquent, $\frac{1}{3}$ de milligramme d'hydrogène. Pour le second titrage, on a employé $17^{cc},5$ d'uue solution ammoniacale dont 2^{cc} correspondent exactement à 3^{cc} de l'HCl ci-dessus, et dont chaque centimètre cube équivaut à $\frac{1}{3}$ milligramme d'hydrogène. En conséquence, on a employé pour saturer les alcalis $50 - 2 \times 17,5 = 50 - 35 = 15^{cc}$ d'HCl. Donc, les 100^{cc} de la liqueur filtrée employés au titrage ont reçu la quantité d'alcalis équivalant à $15 \times \frac{1}{3} = 5^{mgr}$ d'hydrogène et toute la prise d'essai ($0^{gr},9$ ou 300^{cc}); la quantité d'alcalis équivalant à $3 \times 0,005 = 0^{gr},015$ d'hydrogène.

Si, pour le dosage de la potasse, on a traité 30^{cc} de liqueur filtrée, comme il est dit plus haut, et si l'on a employé pour le titrage du bitartrate de potasse, $0^{cc},9$ de la solution ammo-

niacale ci-dessus indiquée, il y a, dans les 30^{cc} de dissolution employés pour le dosage, une quantité de potasse qui équivaut à $0^{mgr},9 \times \frac{1}{2} = 0^{mgr},3$ d'hydrogène, et dans toute la prise d'essai ($0^{gr},5$ ou 300^{cc}) une quantité de potasse qui équivaut à $10 \times 0,0003 = 0^{gr},003$ d'hydrogène.

Donc la quantité de soude contenue dans les $0^{gr},9$ de substance pesée équivaut à $0,015 - 0,003 = 0^{gr},012$ d'hydrogène, et il y a dans cette substance :

$$31 \times 0,012 = 0^{gr},3720 \text{ de } Na^2O,$$
$$47,1 \times 0,003 = 0^{gr},1413 \text{ de } K^2O.$$

Baryte. — Le dosage de la baryte se fait toujours dans une partie aliquote de la liqueur primitive, et de préférence par l'analyse volumétrique d'après Wildenstein. On neutralise la solution avec de l'ammoniaque et l'on précipite par le sulfhydrate d'ammoniaque; après quelques minutes, on acidule fortement avec l'acide acétique, on chauffe à l'ébullition et l'on filtre à travers un filtre sec. Dans le précipité se trouvent tous les sulfures précipitables dans une solution alcaline, à l'exception du manganèse et d'un peu de fer, de plus l'alumine et l'oxyde de chrome sont là, tandis que la liqueur filtrée contient tout le manganèse, des traces de fer, les terres alcalines et les alcalis, ainsi que l'acide phosphorique. Une partie aliquote de la liqueur filtrée est traitée par un excès mesuré d'acide sulfurique titré (et, s'il y a l'acide phosphorique ou de l'acide oxalique, par un peu de chlorure de calcium) et alcalinisée avec de l'ammoniaque. Si l'on n'a pas déjà auparavant ajouté $CaCl^2$, on le fait maintenant et l'on fait bouillir (pour décomposer le carbonate qui pourrait se trouver dans l'ammoniaque). La solution bouillante est ôtée du feu, traitée par un excès de solution de $BaCl^2$ (d'une teneur connue), et l'excès est titré avec une solution de bichromate de potasse. On reconnaît la fin du titrage à la couleur jaune de la liqueur surmontant le dépôt (cela se distingue surtout bien avec la lumière venant de côté).

Alumine et oxyde de chrome. — L'acide libre est neutralisé avec une solution de carbonate de soude (on évite ici l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque pour ne pas être obligé plus tard d'employer inutilement de la soude caustique pour leur décompo-

sition), on sursature avec de l'oxalate acide de potasse (du sel d'oseille, ce qui précipite déjà quelques oxalates) et l'on alcalinise faiblement avec un mélange de Na^2S (ou K^2S) et de Na^2CO^3 (ou K^2CO^3, ce qui précipite déjà tous les métaux proprement dits à l'état de sulfures, ainsi que le carbonate de magnésie); alors on ajoute un excès de lessive de potasse ou de soude (sans silice) et l'on fait digérer pendant quelques minutes à 50° ou 60° C. et en remuant (ce qui ramène dans la dissolution l'alumine ou l'oxyde de chrome qui auraient pu être précipités). On filtre à travers un filtre sec.

Une partie de la liqueur filtrée est bouillie jusqu'à complète oxydation avec de l'hypochlorite de soude ou de l'eau de brome, puis acidulée avec de l'acide azotique (pour chasser CO^2), saturée jusqu'à complète dissolution de potasse caustique ou de soude; l'acide chromique (ainsi que l'acide phosphorique, s'il y en a) sont précipités par $BaCl^2$. On filtre et on lave à l'eau chaude jusqu'à ce qu'une solution d'acétate de plomb ne soit plus troublée par l'eau de lavage. Le précipité ($BaCrO^4$) est traité par une quantité mesurée de dissolution fortement acidulée de sulfate de fer ou de chlorure et l'excès d'oxydule de fer est titré avec le caméléon.

La liqueur filtrée provenant de la précipitation du chromate (et du phosphate) de baryte est acidulée d'acide azotique et sursaturée par de l'acétate de soude, ce qui donne une solution acétique. S'il y a beaucoup de chaux, on peut en précipiter la plus grande partie par le sulfate de soude, mais il n'est pas nécessaire de filtrer, car le phosphate acide de soude, dans une liqueur acétique, n'agit en aucune manière sur $CaSO^4$, soit dissous, soit précipité. Alors on précipite l'alumine (1) par un excès mesuré d'une solution assez étendue de Na^2HPhO^4 (en chauffant à l'ébullition) et l'on titre dans la solution bouillante (sans filtrer) l'excès d'acide phosphorique par une solution d'urane, en faisant couler de la liqueur titrée d'urane par parties, à la fin par gouttes isolées, jusqu'à ce qu'une goutte de la masse ne donne plus de coloration d'un rouge brun sombre avec une goutte de solution de ferrocyanure de potassium (prussiate jaune de potasse) placée sur une plaque de porce-

(1) A l'état de $Al^2Ph^2O^8$.

laine blanche. D'après la composition connue du précipité de phosphate d'alumine, il est facile de calculer la teneur en Al^2O^3.

Urane. — Il y a à peine quelque chose à ajouter à ce qu'indique le Tableau. Le titrage est l'inverse de celui qui sert à la détermination de l'alumine. On en reconnaît la fin exactement comme pour l'alumine.

Fer. — Quand le fer est passé à l'état d'oxyde lors de la première dissolution, il peut être de suite titré, d'après Oudemans-Haswell. A cet effet, on place de 5^{cc} à 10^{cc} de la solution primitive dans un petit ballon, on acidule avec quelques gouttes d'HCl et l'on ajoute une ou deux gouttes d'une solution à environ 2 pour 100 de sulfate de cuivre (ou de combinaison de chlorure de cuivre avec le chlorure d'ammonium) et quelques gouttes d'une solution d'environ 5^{gr} de salicylate de soude dans 1^{lit} d'eau. Si la couleur obtenue ici n'est pas d'un violet pur, mais plutôt brun olive, on étend avec un peu d'eau distillée. On fait alors couler de la liqueur titrée d'hyposulfite de soude en un courant ininterrompu jusqu'à ce que la dissolution soit décolorée à l'endroit où le courant y arrive, on agite, et, tout en remuant fréquemment, on ajoute encore de la liqueur titrée goutte à goutte, jusqu'à ce que la liqueur paraisse complètement incolore, quand, le dos tourné vers la fenêtre, on regarde, à travers la liqueur, une feuille de papier blanc. Souvent il arrive que, en ajoutant de nouveau de la solution de salicylate, il apparaisse une faible teinte, mais une goutte de solution d'hyposulfite la fait de suite disparaître.

On mesure alors avec du bichromate de potasse, le petit excès d'hyposulfite, en titrant goutte à goutte jusqu'à une couleur faiblement violette.

Comme il est bien plus commode de transformer l'oxydule de fer en oxyde que de faire l'inverse, cette méthode se recommande pour tous les cas où l'on doit doser la teneur totale en fer.

La réaction a lieu d'après l'équation suivante :

$$Fe^2Cl^6 + 2Na^2S^2O^3 = 2FeCl^2 + Na^2S^4O^6 + 2NaCl.$$

Si dans la substance à analyser il y a de l'oxyde de fer et de l'oxydule, tous deux devant être dosés, on détermine d'abord la

teneur totale comme il vient d'être dit, puis on dose l'oxydule de fer dans une opération spéciale.

Dans ce but, on emploie environ $0^{gr},5$ de poudre du minerai et l'on dissout dans un ballon, dans l'acide chlorhydrique, avec addition de quelques grains de bicarbonate de soude. Le ballon est fermé par un bouchon de caoutchouc dans lequel passe un tube de verre deux fois recourbé, dont la partie repliée plonge dans un verre mince avec de l'eau distillée. De la sorte, la dissolution se fait dans une atmosphère d'acide carbonique. On facilite la dissolution en chauffant. Lorsqu'elle est terminée, on laisse refroidir, de sorte que, par la pression atmosphérique, de l'eau passe du verre dans le ballon. On ajoute alors du chlorure ou du sulfate (¹) de manganèse et l'on titre directement l'oxydule de fer par la liqueur titrée de permanganate de potasse. On reconnaît la fin du titrage à la couleur rougeâtre persistante de la liqueur.

La réaction se fait d'après l'équation

$$10\,FeSO^4 + K^2Mn^2O^8 + 8\,SO^4H^2 = 5\,Fe^2S^3O^{12} + K^2SO^4 + 2\,MnSO^4 + 8\,H^2O.$$

Au lieu de dissoudre dans une atmosphère d'acide carbonique, on peut traiter la prise d'essai par la fusion, avec une quantité quadruple de borax anhydre, dans un creuset de platine (dans lequel, pendant l'opération, on fait arriver de l'acide carbonique) et dissoudre le produit de la fusion dans HCl. Dans la dissolution on titre ensuite l'oxydule de fer comme ci-dessus.

Plomb (méthode de Haswell). — En l'absence de manganèse, d'oxydule de fer et de cobalt, la solution (naturellement, dans l'acide azotique) est traitée par de l'oxyde de zinc en suspension dans l'eau et l'on y fait couler goutte à goutte, à froid et en remuant, une solution titrée de caméléon. Il se fait instantanément un précipité brun qui se rassemble rapidement; vers la fin du titrage, la liqueur surnageante semble teinte en rose. Alors on chauffe un peu et la liqueur se décolore et se sépare complètement du précipité.

(¹) Qui, d'après Cl. Zimmermann, empêche le dégagement de chlore par la réaction de $K^2Mn^2O^8$ et de HCl et permet ainsi le titrage du premier dans la liqueur à HCl.

Alors on ajoute encore goutte à goutte de la solution de permanganate et finalement on chauffe à l'ébullition. Si la liqueur elle-même, après une minute d'ébullition, reste colorée en rose sans changement, le titrage est terminé. La réaction est la suivante :

$$5\,Pb(NO^3)^2 + 5\,ZnO + K^2Mn^2O^8 = 5\,PbO^2,\ 2\,MnO,\ ZnO + 4\,Zn(NO^3)^2 + 2\,KNO^3.$$

S'il y a du manganèse, de l'oxydule de fer et du cobalt, le plomb est précipité par l'acide sulfurique de la liqueur primitive bouillante et est filtré. Le résidu est ou bien séché, calciné et pesé ou bien digéré à chaud avec du carbonate d'ammoniaque; le carbonate de plomb produit est dissous dans l'acide azotique et ensuite on titre comme ci-dessus.

Argent. — Ne peut exister que dans la liqueur azotique. La liqueur est traitée par environ 5^{cc} d'une solution d'alun ferrique saturée à froid, puis titrée avec du sulfocyanure d'ammonium jusqu'à une coloration rouge faible. En présence de grandes quantités de cuivre, on peut opérer comme l'indique le Tableau I; cependant, d'après les observations de l'auteur, il est plus commode d'employer, dans un semblable cas, une prise d'essai un peu plus petite, de telle façon qu'elle contienne moins de $0^{gr},7$ de cuivre. Ici l'observation de la fin du titrage n'est pas le moins du monde troublée; au contraire, elle est facilitée, car la couleur vert bleuâtre de la solution saute subitement à une couleur d'un ton brun sale particulier.

En présence du mercure, on précipite par l'hydrogène sulfuré et l'on dissout le précipité (sans le filtrer) dans l'acide azotique et l'on filtre. Puis on titre comme ci-dessus. Les résultats sont très exacts.

Mercure. — La solution dans le sulfure alcalin de l'arsenic, de l'antimoine, de l'étain et du mercure est traitée par un excès de chlorhydrate d'ammoniaque et chauffée. Alors HgS se précipite; on filtre et on lave bien. Le précipité est ou bien séché avec le filtre à 100° C. et pesé comme tel ou bien titré d'après Haswell. Avant la filtration, on prépare deux filtres exactement du même poids dont l'un sert à filtrer; puis tous les deux sont, ensemble, séchés à 100° C., et le filtre vide est placé comme tare sur le plateau de la balance qui sert à recevoir les poids.

Haswell opère ainsi :

Le précipité est seringué du filtre percé dans un vase de Bohême, oxydé avec de l'acide bromhydrique, chauffé au bain-marie après addition d'HCl pour chasser tout le brome. On lui ajoute un excès mesuré d'une solution de sulfate de fer, placée au titre du permanganate et acidulée d'acide sulfurique, on alcalinise fortement avec une lessive de potasse pure, on fait digérer quelques secondes le précipité d'un brun noir en secouant le vase, puis on acidule avec un grand excès d'acide sulfurique moyennement concentré et l'on agite jusqu'à ce que le précipité restant paraisse d'un blanc pur, ce qui arrive au bout de quelques minutes lorsqu'on a ajouté assez d'acide sulfurique.

Lorsqu'on traite la solution mercurielle par le sulfate de fer et la lessive de potasse, on a la réaction suivante :

$$2\,HgCl^2 + 2\,FeO + 2\,KHO = Hg^2Cl^2 + Fe^2O^3 + 2\,KCl + H^2O.$$

L'excès d'oxydule de fer est oxydé par la solution de permanganate sans filtration préalable et, là, la fin de la filtration se reconnaît exactement par le maintien subit de la teinte rose, car la liqueur, d'une couleur blanc de lait avant l'addition de la dernière goutte de liquide titré, paraît maintenant teinte en couleur fleur de pêcher. Dans tous les cas, cette indication de couleur ne dure pas longtemps, mais cependant, en comparaison avec la rapide disparition de la couleur rose tant qu'il y a encore de l'oxydule de fer, assez longtemps pour qu'on constate la fin de la réaction. Jusque-là le titrage serait une détermination de reste, mais comme tel il n'est pas à recommander, car les résultats sont toujours trop élevés.

On passe au dosage proprement dit du mercure, en ajoutant à la liqueur quelques gouttes de solution de perchlorure d'étain (sans chlorure ni chlore) et titrant au rose faible avec la liqueur titrée de permanganate, tandis que, vers la fin, la liqueur s'éclaircit progressivement. Ici on a les deux réactions suivantes :

$$\begin{aligned} &Hg^2Cl^2 + SnCl^4 + Fe^2O^3\,3SO^3 + 2\,HCl + nH^2SO^4 \\ &= 2\,HgCl^2 + SnCl^4 + 2\,(FeSO^4) + (n+1)\,H^2SO^4. \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} &10\,FeSO^4 + K^2Mn^2O^8 + 8\,H^2SO^4 \\ &= 5\,Fe^2S^3O^{12} + K^2SO^4 + 2\,MnSO^4 + 8\,H^2O. \end{aligned}$$

Le chlorure d'étain agit ici en transportant de l'oxygène de l'oxyde de fer au sel de mercure. Les résultats sont complètement satisfaisants, aussi cette méthode est-elle certainement préférable à celle de l'analyse en poids.

Arsenic. — La solution obtenue d'après le Tableau II et contenant tout l'arsenic est traitée par l'azotate d'argent pour séparer le soufre ; on filtre, on sursature le liquide filtré avec une solution de bicarbonate de soude et l'on titre avec une solution d'iode jusqu'à la couleur bleue. On a là la réaction suivante :

$$As^2O^3 + 2I^2 + 2K^2O = 4KI + As^2O^5.$$

Étain. — Le titrage de la solution de $SnCl^2$ obtenue d'après le Tableau II se fait exactement comme celle de l'arsenic. La réaction est la suivante :

$$SnCl^4 + I^2 + K^2O = 2KI + SnO^2.$$

Antimoine. — On le titre comme l'arsenic et l'étain. La réaction se produisant ici est la suivante :

$$Sb^2O^3 + 2I^2 + 2K^2O = 4KI + Sb^2O^5.$$

Bismuth. — La solution dans l'acide azotique (obtenue d'après le Tableau III) est traitée en petites fractions par le carbonate de soude jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler, alors on l'acidule par quelques gouttes d'acide azotique, on traite par un excès de bichromate de potasse et l'on fait bouillir jusqu'à ce que le précipité formé soit devenu rouge orange et épais. Il est filtré, lavé et seringué du filtre percé dans un vase de Bohême avec une solution fortement acidulée, mesurée et d'une teneur connue de sulfate de fer, ce qui donne la réaction suivante :

$$\begin{aligned} &Bi^2O^3, 2CrO^3 + 6(FeSO^4) + 8H^2SO^4 \\ &= Bi^2O^3, 2SO^3 + 3(Fe^2O^3, 3SO^3(+ C^2O^3, 3SO^3 + 8H^2O. \end{aligned}$$

Cadmium. — Une partie de la liqueur filtrée obtenue suivant le Tableau III, qui, en dehors du cadmium, ne contient aucun métal précipitable en solution acide par H^2S, et dans laquelle ce qui

pouvait se trouver de Fe^2O^3, etc., est réduit en FeO, est saturée par H^2S; le précipité produit est rassemblé sur un filtre, seringué, après lavage, dans un verre, traité par un excès d'une solution d'argent mesurée et d'une teneur déterminée et digéré pendant quelque temps à chaud. Il y a là la réaction suivante :

$$CdS + 2AgNO^3 = Ag^2S + Cd(NO^3)^2.$$

Alors on filtre et le cadmium est dosé, ou bien d'après la méthode du reste par le titrage (¹) de l'excès d'argent dans la liqueur filtrée, ou bien directement en dosant volumétriquement l'argent dans la solution du résidu dans l'acide azotique.

Cuivre. — Au dosage volumétrique du cuivre, tel que l'indique le Tableau, il n'y a rien à ajouter. Le dosage par l'analyse en poids se fait de la façon la plus simple en chauffant dans un courant d'hydrogène, dans un creuset de Rose, le précipité séché mélangé de fleur de soufre. S'il n'y a que très peu de cuivre, on doit recommander le dosage colorimétrique du cuivre.

Le dosage des autres métaux exige des marches différentes, suivant qu'il y a du cobalt et du nickel ou qu'il n'y en a pas.

Dans le premier cas, l'oxyde de fer, l'alumine, l'oxyde de chrome et l'oxyde d'urane sont précipités à froid par le carbonate de baryte et les solutions de sel ammoniac auxquels on ajoute ensuite de l'ammoniaque caustique, et alors toute trace de nickel entre dans la dissolution, d'après les recherches de M. E. Haswell. S'il y a de l'acide phosphorique, il faut d'abord l'éliminer, avec une partie du fer, par l'ébullition de la solution dans l'acide acétique.

Alors le ballon jaugé, dans lequel on a précipité par $BaCO^3$, est rempli jusqu'au trait; le liquide est entièrement mélangé et filtré à travers un filtre sec. Une partie aliquote de la liqueur filtrée est neutralisée par HCl et précipitée à chaud par 1 $\frac{1}{2}$ de carbonate d'ammoniaque. Le précipité bien lavé (qui contient le carbonate de manganèse, de strontiane et de chaux à côté de celui de baryte) est dissous dans l'acide sulfurique étendu; on filtre le sulfate de baryte formé et l'on partage la solution en trois parties.

(¹) D'après Volhard, avec le sulfocyanure d'ammonium.

Manganèse. — Une partie de la liqueur filtrée est neutralisée avec du carbonate de soude et ou bien titrée, d'après Volhard, par le permanganate de potasse après addition d'oxyde de zinc, ou bien dosée en poids.

Chaux et Strontiane. — Les deux autres parties de la liqueur filtrée sont neutralisées par Na^2CO^3, traitées par l'aeétate d'ammoniaque et l'acide acétique; le manganèse est précipité par le brome en chauffant la liqueur, puis on chasse le brome par l'ébullition et l'on filtre. Une partie de la liqueur filtrée est précipitée par le carbonate d'ammoniaque, le précipité est rassemblé sur un filtre, dissous dans une quantité mesurée de liqueur titrée de HCl; l'acide carbonique produit est chassé par l'ébullition et l'excès d'acide est remesuré par la liqueur titrée de potasse après addition de teinture de tournesol. On obtient ainsi la quantité de strontiane et de chaux.

Une seconde partie de la liqueur filtrée est rendue ammoniacale et la chaux et la strontiane sont précipitées à l'état d'oxalates par l'oxalate d'ammoniaque. Le précipité est bouilli pendant environ 5 minutes avec une solution d'un mélange de carbonate et d'oxalate de potasse. Le précipité contient toute la chaux à l'état d'oxalate et toute la strontiane à l'état de carbonate. On laisse déposer, on filtre et on lave à chaud jusqu'à ce qu'une solution d'acétate de chaux ne soit plus troublée par l'eau de lavage.

La liqueur de traitement est préparée comme il suit, d'après E. Fleischer. On pèse les quantités égales d'acide oxalique cristallisé (au moins cinq fois autant qu'il y a de chaux et de strontiane ensemble) et de carbonate de potasse, on mêle et l'on dissout les deux corps ensemble dans un peu d'eau chaude. Il se forme ainsi de l'oxalate de potasse presque neutre, car il ne reste en excès qu'une petite quantité d'acide oxalique. Tout l'acide carbonique contenu dans la potasse est donc chassé, ce qu'on peut encore accélérer par l'ébullition. Ceci fait, on ajoute encore une fois et demie autant de carbonate de potasse que ce qu'on avait d'abord pesé, on étend et l'on obtient une solution qui est formée de 1 partie d'acide oxalique et de $2\frac{1}{2}$ parties de carbonate de potasse. Cette proportion correspond très approximativement à 4 molécules d'oxalate de potasse neutre pour 5 molécules de carbonate de potasse.

Si l'on avait de suite fait le mélange dans son entier, on n'aurait pu empêcher la formation, qui est à éviter, de sesquicarbonate ou de bicarbonate de potasse. En ce qui concerne la pesée du carbonate de potasse, on n'a pas besoin d'être exact à l'excès, car un mélange de 1 partie d'acide oxalique avec 3 parties de carbonate de potasse (au lieu de 2 $\frac{1}{2}$) n'attaque pas davantage l'oxalate de chaux; par contre, pour une plus grande teneur en potasse, il y a du sel calcaire attaqué, quand ce ne serait que des traces. Il n'est pas mauvais d'ajouter un peu d'ammoniaque.

Le précipité bien lavé de carbonate de strontiane et d'oxalate de chaux est dissous dans l'acide chlorhydrique étendu et, dans la solution chauffée à 50° C., on titre l'acide oxalique à l'aide du caméléon. La fin du titrage se reconnaît à la couleur rougeâtre persistante de la liqueur. Ici se montre cette particularité, que la décoloration de la solution du caméléon est d'abord très lente, puis, vers la fin, de plus en plus rapide, de sorte que le point final, c'est-à-dire la couleur rose persistante de la solution, peut se déterminer avec une grande précision. La réaction se fait suivant l'équation

$$\begin{aligned} &5\,C^2H^2O_4 + K^2Hn^2O^8 + 3\,H^2SO^4 \\ &= 10\,CO^2 + K^2SO^4 + 2\,MnSO^4 + 8\,H^2O. \end{aligned}$$

L'oxalate de chaux précipité a pour formule CaC^2O^4. De là on calcule facilement la teneur en chaux et strontiane d'une façon analogue au calcul de la teneur en potasse et soude.

La liqueur filtrée de la précipitation avec une fois et demie de carbonate d'ammoniaque sert au dosage de la magnésie, du cobalt, du nickel et du zinc et, dans ce but, est partagée en tiers.

Magnésie. — Ce qui est donné au Tableau, joint à ce qui est dit au sujet du dosage de l'alumine, suffit complètement pour opérer.

Cobalt. — Le cobalt, d'après Haswell, se titre exactement comme le plomb dans la liqueur privée de conbinaisons ammoniacales, avec le permanganate de potasse, après addition d'oxyde de zinc, en faisant bouillir jusqu'à la coloration rose persistante; la couleur de la solution de cobalt ne dérange en rien, car il arrive un moment où la solution paraît presque incolore, presque tout le cobalt étant déjà précipité.

S'il y a du nickel en excès, la couleur du sel de nickel trouble et l'on doit séparer le cobalt, d'après E. Donath, à l'état de sesquioxyde, par l'ébullition d'une partie de la solution avec de la lessive de potasse et de l'iode, puis, à l'aide d'un titrage postérieur, doser par la voie oxydimétrique.

Nickel. — A ce qui a été dit au Tableau, il n'y a à ajouter que l'équation de la réaction entre les sesquioxydes de nickel et de cobalt et le sulfate de fer.

$$Ni^2O^3 + 2FeSO^4 + 3H^2SO^4 = Fe^2O^3 3SO^3 + 2NiSO^4 + 3H^2O.$$

De cette manière le nickel et le cobalt sont obtenus ensemble et le nickel s'obtient par la différence entre ce dosage et le dosage précédent.

Zinc. — La méthode très élégante recommandée ici pour le dosage volumétrique du zinc est due à C. A. M. Balling et repose, d'une part, sur la précipitation du zinc par le sulfure du sodium et, d'autre part, sur la réaction de la phénolphtaléine (en solution alcoolique) que l'on emploie comme indicateur.

La phénolphtaléine est indifférente en présence des acides et des sels métalliques neutres, mais est colorée en rouge par les alcalis, les terres alcalines, les mono et bicarbonates alcalins, les bicarbonates, en dissolution, des métaux alcalinoterreux et les sulfures alcalins. Cette coloration disparaît immédiatement en présence des acides libres, même du faible acide carbonique. La présence des sels ammoniacaux et particulièrement du chlorure d'ammonium, arrête aussi cette réaction colorée ou, du moins, la ralentit. De même l'acide sulfhydrique l'arrête. Pour la détermination du zinc, suivant Balling, il faut donc prendre les précautions suivantes :

1° Il ne doit pas avoir de sels ammoniacaux.

2° Le sulfure de sodium qui sert comme liqueur à titrer ne doit pas contenir d'acide sulfhydrique libre, c'est-à-dire doit être préparé à l'aide d'une lessive de soude qui n'est pas complètement saturée d'acide sulfhydrique.

A la marche de l'analyse, en l'absence du cobalt et du nickel, comme elle est contenue dans le Tableau V, il y a seulement à

ajouter que, d'après les recherches de Haswell, le dosage du manganèse suivant Volhard donne des résultats aussi exacts en présence du chlorure de baryum qu'en présence de l'oxyde de zinc.

Acide sulfurique. — Le dosage volumétrique de l'acide sulfurique d'après Wildenstein n'est que l'inverse du dosage de la baryte décrite ci-dessus. On ajoute à la solution primitive de l'acétate de soude et de l'acide acétique et, pour l'oxydation des oxydules de fer et de manganèse, un peu d'hypochlorite de soude et l'on chauffe à l'ébullition (s'il y avait de l'acide chromique, on le réduirait d'abord en oxyde par l'addition d'un peu de chlorure de fer). Le précipité qui contient tous les sesquioxydes, l'oxyde d'étain, les oxydes de bismuth et d'antimoine, le peroxyde de manganèse, les acides phosphorique et arsénique, est séparé par filtration de la liqueur contenant tout l'acide sulfurique et, dans une partie de cette dernière, on titre l'acide sulfurique comme il a été déjà décrit. Si, par la présence de beaucoup de sels de cobalt, de nickel et de cuivre, la liqueur était si fortement colorée que la coloration jaune caractéristique ne soit plus reconnaissable, on essaierait par touches avec une solution ammoniacale de plomb (*voir :* Dosage de l'alumine). Cette solution est préparée, d'après E. Fleischer, en remplissant à peu près au cinquième un vase à précipiter pas trop petit avec de l'ammoniaque caustique bien privé d'acide carbonique, puis achevant de remplir avec une solution d'acétate de plomb. La solution reste claire et a un aspect bleuâtre opalescent. Une semblable solution peut à peine se conserver une demi-heure, mais cela suffit pour une analyse. Si l'on veut rendre la solution stable, on n'a qu'à ajouter un peu d'acétate d'ammoniaque à l'acétate de plomb. La fin de la titration se reconnaît à ce que l'essai par points donne un précipité d'un rouge jaune de chromate de plomb et de chlorure de plomb basique.

Phosphore. — Le dosage du phosphore se fait le plus commodément par l'analyse en poids, d'après Finkener, comme il est indiqué au Chapitre *Examen du fer et de l'acier.*

C. — Détermination de la proportion des acides aux bases.

Cette détermination est analogue à celle qui se fait pour les laitiers avec cette seule différence que, dans une partie aliquote de la liqueur filtrée du dosage de la silice, le fer est dosé à part et est retranché de la quantité des bases.

D. — Dosage du fer métallique dans les scories de réchauffage, etc.

Cette détermination se fait de préférence par le lavage des scories réduites en poudre aussi fine que possible, comme il est dit au Chapitre *Examen des matériaux réfractaires*.

III. — CALCULS DES LITS DE FUSION.

Le calcul des lits de fusion a pour but de déterminer le rapport des poids de minerais et de fondants qu'il faut charger au fourneau pour obtenir un laitier d'une composition déterminée. Les analyses du minerai et des fondants servent de base à ce calcul.

C. A. M. Balling a donné une méthode commode et prompte que nous décrivons ci-après :

Si l'on calcule une fois pour toutes des coefficients pour les terres et les oxydes métalliques qui se présentent le plus souvent dans les minerais et les scories, de telle façon que ces coefficients correspondent chacun à une partie en poids de l'oxyde cherché pour sa combinaison dans n'importe quel silicate, leur emploi abrège très notablement le travail sans nuire à sa complète exactitude.

La base d'un semblable travail est donnée par de bonnes analyses moyennes, sans lesquelles la vérité ne se révèle que difficilement et avec sacrifice de patience, de temps et d'argent.

Pour les combinaisons : chaux, magnésie, alumine, oxydule de fer, oxydule de manganèse et silice, on a les valeurs données dans les Tableaux suivants. Chaque chiffre donné par l'analyse des oxydes à scorifier est à multiplier par le coefficient correspondant, donné en tête des colonnes, pour trouver pour cet oxyde, d'après le degré de silicification fixé à l'avance, la quantité nécessaire de base (Tableau I) ou d'acide (Tableau II).

Tableau I. — Une partie en poids de *silice* nécessite :

	PARTIES EN POIDS DES BASES.
	Pour des monosilicates.
1 partie en poids de chaux	1,82
1 » de magnésie	1,30
1 » d'alumine	1,11
1 » d'oxydule de fer	2,33
1 » d'oxydule de manganèse	2,30
	Pour des bisilicates.
1 » de chaux	0,90
1 » de magnésie	0,64
1 » d'alumine	0,55
1 » d'oxydule de fer	1,16
1 » d'oxydule de manganèse	1,15
	Pour des sesquisilicates.
1 » de chaux	1,21
1 » de magnésie	0,86
1 » d'alumine	0,74
1 » d'oxydule de fer	1,55
1 » d'oxydule de manganèse	1,54

Tableau II. — Une partie en poids de *base* exige :

	PARTIES EN POIDS DES BASES.
	Pour des monosilicates.
1 partie en poids de chaux	0,55
1 » de magnésie	0,77
1 » d'alumine	0,90
1 » d'oxydule de fer	0,42
1 » d'oxydule de manganèse	0,43
	Pour des bisilicates.
1 » de chaux	1,10
1 » de magnésie	1,54
1 » d'alumine	1,80
1 » d'oxydule de fer	0,85
1 » d'oxydule de manganèse	0,86
	Pour des sesquisilicates.
1 » de chaux	0,82
1 » de magnésie	1,15
1 » d'alumine	1,35
1 » d'oxydule de fer	0,64
1 » d'oxydule de manganèse	0,70

On doit, par exemple, fondre un minerai composé comme il suit :

Oxyde de fer	50,04	pour 100,
Oxyde salin de manganèse	6,56	»
Alumine	5,92	»
Chaux	6,70	»
Magnésie	4,65	»
Silice	26,13	»
Ensemble	100,00	pour 100,

et l'on veut avoir comme laitier un sesquisilicate. Le calcul est le suivant :

Nous admettons que l'oxyde de fer et l'oxyde salin de manganèse seront complètement réduits en métal, qu'ils passent dans la fonte et n'entrent, par conséquent, pas dans le calcul.

5,92 de Al^2O^3 scorifient	$1,35 \times 5,92 =$	7,99	parties en poids de	SiO^2
6,70 de CaO »	$1,10 \times 6,70 =$	7,37	»	»
4,65 de MgO »	$1,15 \times 4,65 =$	5,35	»	»

Donc toutes les bases dans 100 parties en poids de minerai scorifient	20,71	parties en poids de	SiO^2
Mais dans le minerai il y a	26,13	»	»
Il reste donc encore à scorifier	5,42	parties en poids de	SiO^2

qui nécessitent un fondant basique dont la quantité se calcule comme il suit :

Comme fondant, supposons un calcaire de la composition suivante :

Silice	0,37	pour 100.
Substances organiques	0,13	»
Chaux	48,82	»
Magnésie	5,42	»
Alumine	0,92	»
Acide sulfurique	traces	»
Acide phosphorique	traces	»
Acide carbonique	44,34	»
Ensemble	100,00	pour 100.

Les 0,37 de SiO^2 contenus dans ce calcaire scorifient	$1,21 \times 0,37 =$	0,45	parties en poids de chaux.
Dans 100 parties en poids de calcaire il reste donc encore à scorifier	$48,82 - 0,44 = 48,37$	»	»

Les bases de 100 parties en poids de ce calcaire nécessitent donc pour former des scories sesquisilicatées les quantités suivantes de silice :

				Parties en poids de SiO^2.
48,37 parties en poids de chaux	exigent	1,21 × 48,37 =		58,53
5,42 »	de magnésie »	0,86 × 5,42 =		4,66
0,92 »	d'alumine »	0,74 × 0,92 =		0,68
ou 100 parties en poids de calcaire exigent.....				63,87

Mais pour 100 parties en poids de minerai il y a encore 5,42 parties en poids de silice à scorifier. Il faut donc ajouter au minerai

$$x = \frac{100 \times 5,42}{63,87} = 8,48$$

pour 100 de son poids du calcaire en question.

Le calcul est encore plus simple quand on connaît à l'avance la proportion des acides aux bases aussi bien dans le minerai que dans le laitier projeté.

Soit : la proportion de l'oxygène de la silice à celui des bases

dans le minerai (après déduction du fer)	1 : 0,3
dans le fondant.....	1 : 8,4
et l'on veut avoir un monosilicate dans lequel la proportion est...	1 : 1,0

Pour ce rapport manquent dans 100 parties de minerai 1,0 — 0,3 = 0,7 partie d'oxygène combiné aux bases, pendant que 100 parties de castine ont disponibles 8,4 — 1,0 = 7,4 parties d'oxygène combiné aux bases. Il faut donc ajouter au minerai

$$x = \frac{100 \times 0,7}{7,4} = 9,4$$

pour 100 de son poids de calcaire.

Naturellement, tous ces calculs ne peuvent donner qu'un point de départ approché pour le calcul du lit de fusion, car, d'un côté, on part d'analyses majeures des corps à fondre et le lit de fusion exact diffèrera toujours plus ou moins; d'autre part, une partie du fer et du manganèse de minerai sera scorifiée, de plus une partie de l'acide phosphorique (non réduit) et de l'acide sulfurique (comme soufre) entre, en combinaison avec les bases, dans les laitiers; mais d'autre part, et c'est là l'essentiel, on doit modifier le lit de fusion d'après la qualité de la fonte obtenue ou à obtenir, car c'est là le produit principal et non pas un laitier d'une composition déterminée.

IV. — EXAMEN DES LAITIERS DE HAUT FOURNEAU.

Les laitiers sont, d'après leur composition, classés comme suit :

PROPORTION d'oxygène de l'acide à la base.	ANCIENNE DÉSIGNATION chimique.	DÉSIGNATION métallurgique.	FORMULE MOLÉCULAIRE. Pour les bases protoxydes.	FORMULE MOLÉCULAIRE. Pour les bases sesquioxydes.
1 : 1,5	Silicate au tiers	Sous-silicate	$\overset{II}{R^3}SiO^5$	$\overset{IV}{R^2}SiO^5$
1 : 1	Demi-silicate	Monosilicate	$\overset{II}{R^2}SiO^4$	$\overset{IV}{R^4}Si^3O^{12}$
1 : 1,5	Silicate aux $\frac{3}{4}$	Sesquisilicate	$\overset{II}{R^4}SiO^3$	$\overset{IV}{R^3}Si^9O^{30}$
2 : 1	Monosilicate	Bisilicate	$\overset{II}{R}SiO^2$	$\overset{IV}{R^2}Si^3O^9$
3 : 1	$1\frac{1}{2}$ silicate	Trisilicate	$\overset{II}{R^2}Si^3O_8$	$\overset{IV}{R^4}Si^9O^{24}$

Les laitiers sont des produits d'usine fort importants. Ils ont pour effet d'empêcher l'oxydation du principal produit, car ils sont plus facilement fusibles et moins denses que le métal sur lequel ils nagent, et d'autre part ils sont formés pour amener la gangue du minerai et quelques impuretés à une forme qui permet la facile séparation d'avec le métal. De là résulte la nécessité d'obtenir dans les différentes opérations d'usines des scories d'une composition déterminée, de propriétés chimiques et physiques bien définies. Insister davantage sur ce sujet conduirait trop loin; on doit donc renvoyer aux Traités métallurgiques spéciaux. Les laitiers qui contiennent peu de silice et une quantité assez considérable d'alumine se nomment *laitiers alumineux*. L'alumine y joue aussi le rôle d'acide et ils sont excessivement réfractaires. Bodeman donne comme laitiers les plus facilement fusibles $4CaSiO^3 + Al^2Si^3O^9$; Platner, $3Ca^2SiO^4 + Al^4Si^3O^{12}$, et Berthier, $3CaSiO^3 + Al^2Si^3O^9$.

Pour le point de fusion des différents laitiers et d'autres silicates, *voir* Schertel dans les *Freiberger Jahrbuche* (1879, p. 154), et aussi *Berg und Hutt.*, 1879, p. 126, et 1880, p. 87.

L'analyse complète des laitiers de haut fourneau se fera convenablement d'après la marche indiquée au Chapitre *Examen des minerais et des fondants*. Si les laitiers ne sont pas complètement attaquables par HCl, on les traitera comme il est dit à ce Chapitre.

Détermination directe du degré d'acidité (1) des laitiers.

Une question souvent posée au chimiste d'usine est la détermination du degré d'acidité des laitiers. Une analyse complète prend beaucoup de temps, elle est d'avance complètement inutile si l'on peut déterminer d'un coup les quantités équivalentes d'acides et de bases.

Pour cela, on peut opérer comme suit : Si le laitier est attaquable par l'acide chlorhydrique, on dissout sa poudre fine dans cet acide (en l'introduisant dans l'acide par petites parties et en remuant), on évapore la solution à siccité, on fait bouillir le résidu avec de l'acide chlorhydrique concentré (ce qui donne à peu près pure la silice qui reste insoluble), on étend et l'on filtre comme d'ordinaire la silice déposée; on lave, on calcine et l'on pèse. Soit ce poids P. La liqueur filtrée est de nouveau, et cela au bain-marie, portée (presque) à siccité, reprise par l'eau, et dans une partie aliquote de la solution on tire le chlore d'après Volhard ou Fr. Mohr.

D'après le premier (2), on étend une quantité mesurée de la solution à 200^{cc} ou 300^{cc}, on ajoute 5^{cc} de solution d'alun ferrique saturée à froid et autant d'acide azotique, si bien que la couleur du sel d'oxyde de fer disparaît. On ajoute alors une quantité mesurée de solution d'azotate d'argent, un peu plus qu'il ne faut pour précipiter tout le chlore; sans filtrer le chlorure d'argent et sans le réunir par l'agitation ou l'ébullition, on fait couler goutte à goutte d'une burette la solution de sulfocyanure en ayant soin de mêler rapidement, par une agitation continuelle, les gouttes qui tombent avec le reste du liquide. Dès que la liqueur a une couleur d'un jaune brun léger, qui, après qu'on a remué, se maintient environ 10 minutes dans le mélange en repos, tout l'argent est précipité et la solution ne contient plus de trace appréciable de chlore. On déduit le nombre de centimètres cubes correspondant à la quantité employée de solution de sulfocyanure du volume de

(1) L'acide étant la silice, le texte allemand dit : *degré de silicification*. (*Note du Traducteur*).

(2) Volhard, *Le tirage de l'argent par le sulfocyanure d'ammoniaque*, etc. p. 27. Leipzig, 1878.

la solution d'argent ajoutée, et l'on obtient ainsi la quantité d'argent qui équivaut à ce qu'il y avait de chlore.

Pour doser le chlore, d'après Mohr, on neutralise complètement une partie de la liqueur par le carbonate de potasse, de façon qu'elle contienne plutôt un excès insignifiant d'alcali que d'acide libre. On ajoute 4 ou 5 gouttes d'une solution de chromate neutre de potasse cristallisé (dans la proportion de 1 à 10) et l'on titre avec la solution d'argent jusqu'à ce que le précipité rouge sombre qui se forme à chaque addition de cette solution devienne permanent. La quantité d'argent employée équivaut à la teneur en chlore cherchée. Pour bien reconnaître la nuance rouge, il est bon de travailler à la lumière d'une lampe ou tout au moins de mettre le ballon où l'on effectue le précipité dans une capsule de porcelaine blanche d'un diamètre double.

Pour pouvoir, suivant cette méthode, doser le chlore dans les chlorures métalliques qui sont précipitables par le chromate de potasse (comme le chlorure de plomb, le chlorure de baryum, etc.), on les précipite à chaud par les carbonates alcalins, on filtre et l'on dose dans la liqueur filtrée le chlore comme il vient d'être dit. Pour opérer ainsi, il ne doit y avoir dans la solution que les alcalis et les terres alcalines (la baryte exceptée).

Soit Q le poids du chlorure ainsi trouvé.

Dans une autre partie de la liqueur filtrée, on dose l'alumine par l'analyse en poids, en traitant la solution à froid par un excès de soude hydratée; on filtre le précipité formé, on concentre la liqueur filtrée et l'on précipite l'alumine par un excès de sel ammoniacal. Soit p le poids de l'alumine.

Le poids de	l'oxygène de la silice est		$O_{Si} = 0,53\,P.$
»	»	d'alumine est	$O_{Al} = 0,47\,p.$
»	»	équivalant au chlore est	$O_{Cl} = 0,45\,Q.$

De ces chiffres on peut facilement retirer le degré d'acidité silicique.

Si le laitier n'est pas complètement attaquable par l'acide chlorhydrique, on le fond avec une quantité pesée et sèche de carbonate de potasse, de soude ou de baryte, etc., puis on traite le

produit de la fusion comme, dans le cas précédent, on a traité le laitier. Mais on doit, de la quantité trouvée de chlore, déduire celle qui correspond aux fondants ajoutés.

Pour simplifier le calcul, on peut se servir du petit Tableau suivant :

FACTEUR pour le calcul de l'oxygène	1	2	3	4	5	6	7	8	9
de la silice...	0,533	1,066	1,599	2,132	2,665	3,198	3,731	4,264	4,797
de l'alumine .	0,465	0,932	1,398	1,864	2,330	2,796	3,262	3,728	4,194
des autres bases	0,450	0,900	1,350	1,800	2,250	2,700	3,150	3,600	4,050

Les résultats obtenus par cette méthode ne sont naturellement pas d'une exactitude absolue, car on sait que $MgCl^2$ est partiellement décomposé par l'évaporation; cependant ils suffisent pour la pratique, comme le montrent les analyses suivantes.

L'analyse d'un laitier a donné :

Silice.....	39,543	pour 100 avec	21,088	pour 100 d'oxygène.
Alumine.....	19,758	»	9,207	»
Chaux.....	23,091	»	6,597	»
Magnésie.....	8,735	»	3,494	»
Oxydule de fer.....	1,882	»	0,418	»
Oxydule de manganèse.	5,579	»	1,557	»

ainsi avec une proportion des bases aux acides = 21,272 : 21,088.

D'après la méthode abrégéeon, a trouvé :

Silice.....	39,543	pour 100 avec.....	21,088	pour 100 d'oxygène.
Alumine ..	19,758	» »	9,207	»
Chlore	27,013	» correspondant à	12,156	»

et la proportion des bases aux acides = 21,363 : 21,088.

Une autre scorie avait la composition :

Silice.....	45,054	pour 100 avec	24,028	pour 100 d'oxygène.
Alumine.	17,274	»	8,050	»
Chaux.....	18,779	»	5,375	»
Magnésie.....	11,813	»	4,725	»
Oxydule de fer.....	1,573	»	0,350	»
Oxydule de manganèse.	4,136	»	1,154	»

et la proportion des bases aux acides = 19,654 : 24,028.

Notre méthode a donné :

Silice.....	45,054 pour 100 avec.....	24,028 pour 100 d'oxygène.		
Alumine..	17,274 » »	8,050 »		
Chlore....	25,814 » correspondant à	11,616 »		

et la proportion des bases aux acides = 19,666 : 24,028.

Si les laitiers sont des laitiers aluminates, ce qui est rarement le cas, l'oxygène de l'alumine doit être ajouté à celui de la silice.

V. — PRODUITS RÉFRACTAIRES.

L'analyse des briques réfractaires se fait exactement d'après la marche indiquée pour l'examen des fondants. Les sels solubles sont dosés de la façon suivante :

On fait bouillir 25^{gr} d'argile avec de l'eau pendant longtemps (20 à 30 minutes), on verse le tout dans un flacon de 1^{lit}, on remplit jusqu'au trait, on mélange bien, on laisse déposer et l'on décante sur un filtre sec. Avec la liqueur filtrée on remplit un ballon d'un demi-litre, on en prend avec une pipette $5^{cc},5$, de telle façon qu'il y reste encore $494^{cc},5$. Comme l'argile a une densité de 2,25, les 25^{gr} prennent un volume de 11^{cc}, il faudrait donc en enlever la moitié (soit $5^{cc},5$) pour avoir exactemènt la moitié de la solution obtenue. Ces $494^{cc},5$ sont évaporés à siccité dans une capsule de platine, calcinés, pesés. S'il est nécessaire, on pousse l'analyse plus loin.

Pour des argiles non cuites, on peut, suivant le but visé, employer trois procédés.

1. *Analyse complète.* — On opère comme ci-dessus, seulement il faut encore chercher la perte par calcination, et la teneur en acide carbonique et en matières organiques.

2. *Analyse par schlemmage ou lévigation.* — L'argile est criblée à travers un crible à mailles de 1^{mm}. De 25^{gr} à 50^{gr} de la matière tamisée sont desséchés à l'étuve sur l'acide sulfurique, additionnés de 200^{cc} à 300^{cc} d'eau, puis bouillis pendant au moins une heure en remuant de temps en temps et remplaçant l'eau évaporée, ensuite passés à travers un tamis de laiton de $0^{mm},2$ d'écar-

tement de mailles. Après avoir rincé ce résidu sur le tamis, on le sèche dans une capsule à 120° C. et on le pèse comme sable grossier et petites pierres.

Les parties de l'argile qui ont traversé le tamis sont abandonnées au repos, séparées autant que possible de l'eau par décantation, puis lévigées dans l'appareil à lavage de Schœne (¹).

Fig. 59.

La partie la plus importante de l'appareil de Schœne (²) est l'entonnoir à laver cylindro-conique. Il réunit les avantages du verre à champagne de Schultze à ceux de l'appareil cylindrique de de Bennigsen-Fœrder. La *fig.* 59 donne une coupe en long de cet entonnoir au $\frac{1}{5}$ de grandeur naturelle.

ABCDEFG est un tube en verre d'une pièce, la partie cylin-

(¹) E. Schœne, *Sur l'analyse par schlemmage et un nouvel appareil de schlemmage;* 1867 (Berlin, H. Müller).

(²) Nous empruntons cette description à l'excellent exposé des méthodes et appareils pour l'analyse mécanique de l'argile de W. Schultze dans le *Notizblatt* de 1871, p. 307, et de 1872, p. 185.

drique *BC*, l'espace à lavage, a $0^m,10$ de long et un diamètre intérieur aussi exactement que possible égal à $0^m,05$. Sur cette longueur il doit être exactement cylindrique.

La partie conique *CD* a $0^m,50$ de longueur. Il est très important que le diamètre intérieur en *D*, à la partie inférieure, ne soit dans aucun cas plus grand que 5^{mm}, ni plus petit que 4^{mm}. Le diamètre intérieur doit être le même dans la courbure *DEF* exactement en demi-cercle. Le tuyau d'écoulement *FG*, courbé vers le haut, arrive environ à l'endroit où commence la partie cylindrique de l'entonnoir. Le diamètre peut en être plus grand, mais ce n'est pas nécessaire; et en aucun cas il ne doit avoir un diamètre intérieur plus petit que 5^{mm} ou $4^{mm},5$.

Depuis *B* jusqu'au col *H*, l'entonnoir se rétrécit progressivement. Il est bon que le col d'environ $0^m,02$ de longueur soit cylindrique. Son diamètre doit être de $0^m,015$ à $0^m,02$. L'épaisseur des parois de l'entonnoir peut être celle de l'appareil de Nobel. Si ces dimensions sont observées, l'angle de la pointe en *D* est d'environ 5° à 6°. Schœne l'a choisi aussi faible pour que le ralentissement du courant d'eau qui remonte soit très progressif et qu'ainsi les courants locaux, qui agissent d'une façon très incommode dans l'appareil de Nobel, soient supprimés autant que possible. Dans cette partie conique se fait, comme dans le verre à champagne de Schultze, la séparation *hydraulique* des parties constitutives de la substance à étudier. Dans la partie cylindrique, la vitesse du courant est la même dans toutes les parties de cette substance. Comme la valeur hydraulique du produit lavé dépend de la rapidité du courant dans cette partie de l'entonnoir, Schœne l'appelle l'*espace* ou *chambre de lavage*. On l'a choisi long de $0^m,05$ pour que la vitesse de courant employée ait suffisamment le temps de produire son effet. Il ne faut pas élargir la chambre, car, surtout pour de très faibles vitesses, il se produit d'autant plus facilement des courants locaux que le diamètre est plus grand.

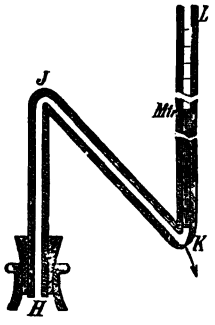
Au-dessus de *B*, l'entonnoir se rétrécit; la vitesse du courant augmente donc et des parties, qui, jusqu'à *B*, sont restées en suspension, sont conduites hors de l'appareil par le dispositif qu'on va décrire.

Au col de l'entonnoir est fixé, par un bouchon en caoutchouc, le tube *HJKL* plié en *Z* à sa partie inférieure. Ce tube sert — et

c'est là, de même que dans la forme tout à fait convenable de l'entonnoir, que résident les principaux avantages de l'appareil de Schœne — à la fin comme tube d'écoulement et comme mesureur de pression ou piézomètre. D'après la position de l'eau dans ce tube, on peut déduire à tout moment la vitesse du courant d'eau dans la chambre de lavage.

Dans la *fig.* 60, la combinaison de tube d'écoulement et de piézomètre est représentée en coupe. C'est un seul morceau, fait d'un

Fig. 60.



tube à baromètre dont le diamètre extérieur est de 7^{mm} à 10^{mm}, tandis que le diamètre intérieur doit être aussi exactement que possible de 3^{mm}.

Le tube d'écoulement *HJK* est courbé en *J* sous un angle de 40° à 45°. Cet angle ne doit pas être plus grand.

L'angle en *J* doit être aussi aigu que possible, c'est-à-dire la courbure extrêmement courte, sans cependant rétrécir pour cela l'intérieur du tube.

L'angle en *K* doit être encore plus aigu, si cela se peut, de telle façon que l'axe du piézomètre *KL* tombe approximativement au centre de l'orifice d'écoulement *K*. La forme et, en particulier, la grandeur de l'orifice d'écoulement sont très importantes. Il doit être bien rond, avoir les bords arrondis par fusion et avoir un diamètre de $1^{mm},5$. Il ne doit être ni plus grand que $1^{mm}\frac{2}{3}$ ni plus petit que $1^{mm}\frac{1}{2}$. Dans tous les cas, l'orifice, dans la position indiquée pour le tube, doit se trouver au point le plus bas de la courbure près de *K* et surtout être placé de telle façon que le courant d'eau

qui en sort soit dirigé un peu obliquement vers le bas (à peu près comme l'indique la flèche).

Le piézomètre *LK* est parallèle à la branche *HJ* du tuyau d'écoulement. La division (en centimètres), qui, dans le dessin, semble projetée sur la coupe en long, a son zéro au centre de l'orifice d'écoulement près de *K*; elle commence près du premier centimètre et est partagée

De	1^{cm}	à	5^{cm}	en millimètres,
De	5	à	10	$\frac{1}{4}$ de centimètre,
De	10	à	50	$\frac{1}{2}$ »
De	50	à	100	centimètres.

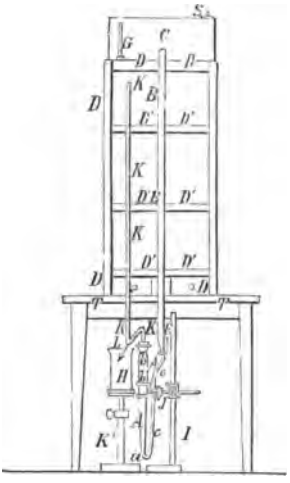
La longueur du piézomètre est donc d'un peu plus de 1^{m}. Les dimensions indiquées de l'entonnoir et de la combinaison du tuyau d'écoulement et du piézomètre sont recommandées par Schœne comme les plus convenables pour l'analyse par lavage ordinaire de la terre. Avec elles on a des vitesses de courant de $0^{mm},2$ à 4^{mm} à la seconde. Ces vitesses suffisent complètement pour l'analyse des terres, comme je puis l'affirmer par suite des expériences faites sur un nombre assez considérable de terres. Mais, pour l'analyse de argiles, la vitesse de $0^{mm},2$, comme minimum, est encore trop grande. Quelques essais sur certaines argiles ont donné à l'auteur la conviction qu'il faut employer des vitesses encore inférieures pour l'analyse mécanique des argiles. Or, on ne peut avoir une plus faible rapidité de courant qu'en augmentant le diamètre de la chambre de lavage, ce qui, comme nous l'avons vu plus haut, ne semble pas possible, ou en diminuant l'orifice d'écoulement près de *K*. Peut-être serait-il convenable de ne donner à cet orifice que 1^{mm}.

La *fig.* 61 montre de quelle manière sont réunies les unes aux autres les différentes parties de l'appareil de Schœne, comme entonnoir, piézomètre, réservoir à eau et verres pour recevoir le liquide de lavage. Le dessin montre l'installation, telle que je l'emploie, pour faire des analyses dans le laboratoire de l'Académie forestière de Neustadt. Elle diffère un peu de celle de Schœne, mais seulement sur des points insignifiants.

Sur une forte table en bois *TT* repose le dispositif en bois *DD*; il est muni de deux tiroirs pour placer les capsules en porcelaine, etc.,

et des planches D', D' sur lesquelles prennent place les verres remplis du liquide de lavage. Sur le dispositif DD se trouve le réservoir à eau C, en tôle vernie. Ce dernier (d'après les indications de Schœne) est une caisse fermée de tous les côtés de $0^m,50$ de longueur, $0^m,25$ de largeur et $0^m,20$ de hauteur ; S est une ouverture

Fig. 61.



se fermant hermétiquement par un ensemble de soupapes et des vis et qui sert à remplir d'eau.

BB est le tuyau de conduite d'eau muni d'un robinet E qui est relié par un caoutchouc au tuyau de l'entonnoir de lavage A. En bas de la paroi antérieure du réservoir C, il y a une tubulure, à laquelle, à l'aide d'un bouchon en caoutchouc perforé, est fixé un tube en verre G courbé à angle droit vers le haut.

Quand l'eau coule de C par le tube B, il rentre continuellement de l'air par G. Tout l'appareil fonctionne en conséquence comme un flacon de Mariotte et permet de travailler à pression constante.

Le vase d'écoulement, indiqué par Schœne dans son dessin, est meilleur marché mais moins commode. Il est remplacé par une caisse quadrangulaire de fer-blanc verni de 1^m de long et de $0^m,25$ de large, mais seulement de $0^m,10$ de haut. Un couvercle carré de $0^m,25$ de côté peut se fixer à charnières sur la caisse.

I est un fort support en fer à la pince duquel l'entonnoir à

lavage *A* est solidement fixé. A l'aide d'un bouchon en caoutchouc percé, le piézomètre *KK* est fixé sur l'entonnoir *A* et il est maintenu dans une position verticale à l'aide d'une patte fixée à une des planches *D'D'*, patte qui n'a pas été dessinée. Le support *I* est placé sur le sol de la chambre, de même que le support *K'* qu'on peut élever et descendre et qui porte le vase à filtrations *H*. Ce dernier est destiné à recevoir le liquide sortant de l'appareil. Il y a encore à remarquer que le tube d'écoulement *BB* peut être dévissé, ensuite que le robinet *E* ne doit pas avoir une ouverture trop petite. Il doit être bien rodé, de façon que le courant d'eau soit facile à régulariser, ce qui est d'une grande importance pour l'analyse par lavage.

Enfin un petit tamis de $0^m,05$ de haut et de $0^m,05$ de diamètre fait encore partie de l'appareil. Sur son corps cylindrique en tôle de zinc ou de laiton est placée une toile de laiton de l'espèce la plus fine qu'on trouve dans le commerce, laquelle est tendue par un anneau de 15^{mm} de largeur qu'on place dessus. Les ouvertures des mailles doivent former des carrés ayant exactement $0^{mm},2$ de côté (1).

Avant d'employer l'appareil de Schœne à des analyses mécaniques, il faut faire, une fois pour toutes, certains travaux préparatoires.

Il faut d'abord établir le rapport exact entre la pression dans le piézomètre et la vitesse du courant dans la chambre de lavage. Pour une pression donnée dans le piézomètre, la rapidité du courant dans la chambre de lavage dépend du diamètre de celle-ci et de la grandeur de l'orifice d'écoulement.

Comme on ne peut mesurer directement ces deux dimensions, il faut trouver par des recherches directes le rapport entre la pression et la rapidité du courant, pour chaque diamètre de cette chambre et pour chaque combinaison de tuyau d'écoulement et de piézomètre.

D'abord, il faut déterminer le diamètre de la chambre; en même temps, on vérifie aussi si elle est suffisamment cylindrique. Un peu au-dessus de *c* (*fig.* 61), on fait une marque avec le diamant, on place sur *G* un caoutchouc avec une pince et l'on place l'entonnoir à laver verticalement sur un support. On verse alors dans l'appareil une quantité suffisante d'eau

(1) C'est ce que l'on désigne dans le commerce sous le nom de toile laiton n° 120.

pour chasser tout l'air de *EG* et du caoutchouc qu'on a ajouté, on ferme la pince et l'on amène jusqu'à la marque le niveau dans l'entonnoir à laver. Au moyen d'une burette, on fait alors couler dans l'entonnoir une quantité mesurée d'eau (environ 50^{cc}) et l'on détermine l'élévation du niveau soit au mètre, soit, ce qui est préférable, à l'aide d'un cathétomètre, quand on en a un à sa disposition.

Sur un entonnoir fourni par W. J. Rohrbeck (Luhme), à Berlin,

(*a*)	150^{cc}	élevaient	le niveau de	23^{mm}
(*b*)	250	»	»	21
(*c*)	350	»	»	23
(*d*)	450	»	»	23
(*e*)	550	»	»	29

En conséquence, sur $0^{m},09$ la chambre était à peu près cylindrique; la dernière observation (*e*) ne doit plus servir pour la mesure du diamètre, car l'entonnoir se rétrécit de nouveau. Si nous considérons seulement les chiffres (*a*) à (*d*), 200^{cc} élèvent le niveau de l'eau de $0^{m},09$.

Si nous désignons le diamètre de la chambre à lavage par D, nous avons

$$200 = 90 \times \frac{3,141}{4} \times D^2,$$

d'où l'on déduit

$$D = \sqrt{\frac{4 \times 200}{3,141 \times 90}}$$

ou

$$D = 0^{m},32 \quad (^1).$$

La section Q de la chambre est en conséquence

$$Q = (\tfrac{1}{2} \times 5,32)^2 \times 3,141$$

ou

$$Q = 24^{cmq},225.$$

Il faut alors déterminer le rapport entre la quantité écoulée et la pression dans le piézomètre.

D'après les lois théoriques de l'écoulement, pour le même orifice, les quantités écoulées sont comme les racines carrées des hauteurs de pression.

---

(1) Si z centimètres cubes élèvent le niveau de l'eau de h centimètres, le diamètre D de la chambre est

$$D = \sqrt{\frac{4z}{3,141\,h}} \text{ centimètres.}$$

Si nous appelons ces dernières h_1 et h_2 et les quantités écoulées Q_1 et Q_2, on a en conséquence

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{Q_1^2}{Q_2^2}.$$

Cette loi théorique de l'écoulement doit, au cas particulier, subir certaines modifications pour différentes raisons. A cause de l'étroitesse du piézomètre, il faut tenir compte de l'attraction capillaire, laquelle, à la colonne de pression agissant réellement, ajoute une partie qui n'agit pas.

En outre, il faut considérer la résistance qu'éprouve l'eau à sortir par des orifices étroits. D'après les recherches de Schœne, il suffit, dans le cas présent, pour écarter cette influence, de déduire de la hauteur de pression observée h une grandeur C constante pour toutes les hauteurs de pression et qu'on détermine empiriquement. La loi d'écoulement ci-dessus se transforme donc en

$$\frac{h_1 - C}{h_2 - C} = \frac{Q_1^2}{Q_2^2}.$$

Maintenant, pour fixer le rapport entre la quantité écoulée et la hauteur de pression, on dispose tout l'appareil comme dans la *fig.* 61. Il est essentiel que le tube piézométrique *KK* soit exactement vertical, ce qui est facile à obtenir grâce à un fil à plomb fixé au plafond de la chambre. A l'aide du robinet E, on régularise l'arrivée de l'eau, de façon que la sortie en L se fasse sous une certaine hauteur d'eau qu'on peut lire sur le piézomètre. La disposition décrite permet d'obtenir une pression voulue ou une vitesse donnée aussi exactement qu'on peut le souhaiter. L'ouverture finalement exacte se fait commodément en frappant avec précaution le robinet avec une règle ou un objet analogue. Quelques secondes après l'ouverture du robinet, le niveau du piézomètre devient absolument invariable. Ce n'est que pour les pressions tout à fait faibles, lorsque la sortie de l'eau par l'orifice d'écoulement a lieu par gouttes se suivant lentement, qu'il y a, à la formation de chaque goutte, un abaissement et, après qu'elle est tombée, de nouveau une élévation de niveau dans le piézomètre. Pour le calcul postérieur, ce n'est donc que l'état de niveau le plus élevé qui peut servir.

On place alors sous l'orifice d'écoulement *L* un vase à mesurer plus ou moins grand, suivant l'écoulement plus rapide ou plus lent de l'eau, et l'on observe, à l'aide d'une montre à secondes, le temps nécessaire pour remplir ce vase. Si a centimètres cubes se sont écoulés en t secondes, la quantité Q qui s'écoule en une seconde est

$$Q = \frac{a}{t} \text{ centimètres cubes.}$$

Si l'on fait deux déterminations semblables, l'une pour une très basse pression ($0^m,02$ à $0^m,03$) et l'autre pour une pression aussi grande que

possible (environ 1^m), on a toutes les données nécessaires pour calculer la quantité qui s'écoule sous chaque pression.

De la formule donnée plus haut

$$\frac{h_1 - C}{h_2 - C} = \frac{Q_1^2}{Q_2^2}$$

on déduit

$$\text{(A)} \qquad C = \frac{Q_1^2 h_2 - Q_2^2 h_1}{Q_1^2 - Q_2^2} \text{ centimètres,}$$

dans laquelle formule h_1 et h_2 sont à donner en centimètres et Q_1 et Q_2 en centimètres cubes.

La détermination de la constante C sera d'autant plus exacte que l'on prend h_1 plus grand et h_2 plus petit. Le mieux est de prendre la plus faible hauteur que permet une lecture exacte, c'est-à-dire celle dans laquelle la montée et la descente régulière, à la suite de la chute des gouttes, commencent à disparaître; cela est le cas pour

$$h = 0^m,015 \text{ jusqu'au plus } 0^m,017.$$

Comme hauteur maximum on prend environ 1^m.

Pour le contrôle, on peut déterminer la valeur de C par plus de deux hauteurs de pression avec les quantités écoulées qui leur correspondent.

Pour h_1 on emploie environ $0^m,016$, $0^m,018$ ou $0^m,020$; pour h_2, $0^m,60$, $0^m,80$ ou 1^m.

Comme exemple, je donne ici les résultats que Schœne a obtenus pour un des piézomètres employés par lui.

Tableau A.

HAUTEURS OBSERVÉES.		QUANTITÉS ÉCOULÉES OBSERVÉES.		HAUTEUR correspondant à l'attraction capillaire.
h_1.	h_2.	Q_2.	Q_1.	
cm	cm	cc	cc	cm
1,6	60	0,406	4,80	1,18
1,6	80	0,406	5,53	1,21
1,6	100	0,406	6,13	1,17
1,8	60	0,484	4,80	1,21
1,8	80	0,484	5,53	1,19
1,8	100	0,484	6,13	1,19
2,0	60	0,548	4,80	1,23
2,0	80	0,548	5,53	1,23
2,0	100	0,548	6,13	1,21
				Moyenne : 1,20

Après qu'on a trouvé ainsi la valeur de C, on peut trouver les pressions effectives pour chaque quantité écoulée. Si la quantité écoulée est déter-

minée par n'importe quelle pression, on a (d'après l'équation A) la pression h_n pour n'importe quelle quantité Q_n

$$(B) \qquad h_n = Q_n^2 \frac{h - C}{Q^2} + C \text{ centimètres},$$

ou la quantité Q_n pour une hauteur de pression h_n

$$Q_n = \sqrt{h_n - C} \frac{Q}{\sqrt{h - C}} \text{ centimètres cubes.}$$

Les quantités Q qui s'écoulent en une seconde traversent aussi dans le même temps une section quelconque de la chambre de lavage.

Si D est le diamètre de cette chambre, on a

$$(C) \qquad Q = v \frac{\pi}{4} D^2 \text{ centimètres},$$

et pour la vitesse

$$(D) \qquad v = Q \frac{4}{\pi D^2} \text{ centimètres}.$$

Pour être toujours en état de juger facilement et rapidement ce qu'on fait en réalité avec son appareil à lavage, on calcule, à l'aide des formules indiquées, un certain nombre de valeurs et l'on en fait un Tableau. Schœne donne trois Tableaux semblables dans son travail; je me borne à reproduire le Tableau B, un peu simplifié.

On peut du reste aussi calculer facilement quelle pression on doit employer pour obtenir une rapidité donnée. Plaçons dans l'équation (B) la valeur trouvée pour Q dans l'équation (C) et la valeur correspondante Q_n et nous avons

$$h_n = \left(v_n \frac{\pi}{4} D^2\right)^2 \frac{h - C}{\left(v \frac{\pi}{4} D^2\right)^2} + C$$

ou

$$h_n = v_n^2 \frac{h - C}{v^2} + C.$$

Si donc la constante C est fixée par des recherches directes et si nous connaissons la vitesse dans la chambre pour une pression donnée, nous pouvons calculer la pression à employer pour obtenir la rapidité qu'on désire.

On peut aussi éviter le calcul des constantes ainsi que la formation d'un Tableau qui donne le rapport entre la pression dans le piézomètre et la quantité écoulée ou la vitesse dans la chambre à lavage. Si l'on connaît la section de la chambre, on peut aussi, d'une manière assez simple, déterminer pour chaque pression la vitesse, et réciproquement pour chaque vitesse la pression correspondante. Il faut seulement déterminer les quantités qui s'écoulent pour 15 à 20 hauteurs de pression.

Tableau B.

HAUTEUR de pression h.	DURÉE de l'écoulement de 1000cc	QUANTITÉ D'EAU Q, qui coule en 1 seconde.	VITESSE dans des sections circulaires de la chambre de lavage avec des diamètres de	
			(a) 3,227cm	(b) 4,489cm
cm	s	cc	mm	mm
1,5	2848	0,351	0,43	0,22
1,6	2460	0,406	0,50	0,26
1,7	2224	0,450	0,55	0,28
1,8	2068	0,484	0,59	0,31
1,9	1954	0,512	0,63	0,32
2,0	1824	0,548	0,67	0,35
2,25	1650	0,606	0,74	0,38
2,5	1478	0,676	0,83	0,43
2,75	1367	0,733	0,90	0,46
3,0	1190	0,840	1,03	0,53
3,5	1094	0,914	1,12	0,58
4,0	972	1,029	1,26	0,65
4,5	910	1,099	1,34	0,69
5	842	1,188	1,45	0,75
6	743	1,346	1,65	0,85
7	672	1,488	1,82	0,94
8	616	1,623	1,98	1,02
9	564	1,773	2,17	1,12
10	540	1,852	2,26	1,17
12,5	473	2,114	2,58	1,33
15	425	2,353	2,88	1,49
17,5	391	2,558	3,13	1,62
20	364	2,747	3,36	1,73
25	326	3,07	3,45	1,94
30	301	3,32	4,06	2,10
35	274	3,65	4,46	2,31
40	256	3,90	4,77	2,46
45	242	4,13	5,05	2,61
50	228	4,38	5,35	2,77
60	208	4,80	5,87	3,03
70	192	5,20	6,36	3,29
80	181	5,53	6,76	3,49
90	170	5,87	7,18	3,71
100	163	6,13	7,49	3,87
110	155	6,46	7,90	4,08
120	148	6,74	8,24	4,20
130	142	7,02	8,58	4,43
140	137	7,29	8,91	4,61
150	133	7,54	9,22	4,76
160	129	7,77	9,50	4,91

Ensuite, d'après la formule (D), il est facile de calculer la vitesse.

J'ai, par exemple, choisi les hauteurs de pression suivantes :

m	m	m	m	m	m
0,015	0,03	0,06	0,20	0,50	0,80
0,02	0,035	0,10	0,30	0,60	0,90
0,025	0,04	0,15	0,40	0,70	1

Si maintenant on prend les pressions comme abscisses, les vitesses correspondantes comme ordonnées et si l'on réunit les extrémités de ces ordonnées, on obtient une courbe avec laquelle on peut trouver pour chaque vitesse la pression correspondante (et réciproquement). L'emploi d'une telle courbe est très commode lorsqu'on travaille avec l'appareil de Schœne.

Le lavage se fait comme il suit :

On réunit l'entonnoir de lavage *A*, comme le montre la *fig.* 61, par un caoutchouc avec le tube d'écoulement *B* du réservoir *C* plein d'eau. En ouvrant et fermant à plusieurs reprises le robinet *E*, on chasse du caoutchouc et de *C* toutes les bulles d'air, qui, sans cela, pendant le lavage, agiraient d'une façon très préjudiciable. Avec un siphon, on vide presque complètement l'entonnoir et l'on y verse l'échantillon. Pendant qu'on introduit, le robinet *E* doit être ouvert suffisamment pour que l'eau arrive très lentement. Si l'on néglige cette mesure de précaution, il arrive facilement une obstruction près de *a* par le tassement que prennent les plus gros grains.

Pour l'introduction de l'échantillon, on doit employer juste assez d'eau pour que son niveau, quand toute la masse est introduite, atteigne au plus le point où commence la chambre de lavage proprement dite. On laisse le liquide s'élever avec lenteur dans cette dernière. Si la plus faible vitesse avec laquelle on veut travailler est par exemple $0^{mm},2$, la chambre de lavage haute de $0^{m},10$ doit, au plus, se remplir en 500 secondes ou 8 minutes et demie.

Puis on fixe le piézomètre *KK* à l'entonnoir, on a soin que tous deux se trouvent verticalement et l'on place le verre de Bohême *H* sous l'ouverture *L*. Dès que l'eau commence à couler en *L*, on régularise avec le robinet l'arrivée d'eau, de telle façon que le niveau dans le piézomètre soit exactement au point qui, d'après le Tableau fait à l'avance (ou d'après la courbe), correspond à la plus faible vitesse à atteindre dans la chambre. La lecture exacte du niveau de l'eau présente souvent des difficultés à cause de la mousse qui se

forme, surtout après le traitement préalable (éventuel) par l'acide chlorhydrique. Dans ce cas, on fixe, à la partie supérieure et ouverte du piézomètre, un tube en caoutchouc et l'on souffle à plusieurs reprises à l'intérieur, ce qui donne facilement une surface libre.

Alors on lave, avec la plus faible vitesse qu'on veut employer, tant que l'eau ne semble pas presque claire dans la partie supérieure du tube à lavage. Le liquide ne devient jamais complètement clair, excepté quand la vitesse du courant faiblit. Si l'on est arrivé à ce degré de vitesse, on place sous *L* (*fig.* 61) un autre verre de Bohême et l'on active le courant d'eau au point que la vitesse immédiatement supérieure, déterminée à l'avance et pouvant se lire au piézomètre, entre en action. On laisse de nouveau couler jusqu'à ce que le liquide dans la chambre paraisse presque clair; on fait alors agir la troisième vitesse choisie et l'on continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait atteint le nombre voulu de groupes dont les particules se trouvent entre des limites hydrauliques déterminables exactement à l'avance.

Pour les plus faibles vitesses jusqu'à $0^{mm},2$, il suffit de faire passer 2^{lit} de liquide à travers l'appareil. Pour les vitesses de $0^{mm},2$ à $0^{mm},5$ il faut 3^{lit}; de $0^{mm},5$ à 1^{mm}, 4^{lit}; à partir de 1^{mm}, 5^{lit}. Plus on emploie d'eau pour chaque vitesse, plus on obtient un degré élevé d'exactitude. Les quantités indiquées suffisent absolument.

On laisse d'abord reposer les vases à précipités avec le liquide de lavage (ils trouvent une place convenable sur les planches *DD*), jusqu'à ce qu'une clarification complète se soit produite. On enlève alors le liquide clair à l'aide d'un siphon et l'on verse le dépôt dans une petite capsule de porcelaine où on le sèche (à 120° C.) et on le pèse. La sortie du dépôt est de beaucoup facilitée quand, au lieu de vases ordinaires, on emploie des vases à décanter qui sont munis d'une tubulure à la hauteur du fond. Les parties les plus fines, lavées avec la plus faible vitesse, ne se déposent que très lentement au fond; en général, on les calcule par différence. Si on veut les déterminer directement, Schœne recommande, d'après la proposition de Franz Schultze, d'ajouter à l'eau trouble assez de sesquicarbonate d'ammoniaque pour qu'elle en contienne environ 1 à 2 pour 100. Je préfère évaporer à sec le liquide trouble (2^{lit}), ce que l'on fait d'abord à feu nu, puis,

comme pour tous les autres produits de lavage, au bain-marie.

Le résidu resté dans l'entonnoir en est finalement retiré de la façon suivante : après la fin de l'opération, on ferme le robinet *E*, on ôte le tuyau piézométrique de l'entonnoir, on enlève ce dernier de son support et l'on verse, dans un vase à précipiter, l'eau qu'il contient. Alors, pendant qu'on tient l'entonnoir au-dessus du vase dans une position verticale, mais renversée, on fait passer à travers un fort courant d'eau jusqu'à ce que tout soit bien rincé. On fait cela rapidement pour éviter que le résidu ne forme un dépôt solide à la partie pointue de l'entonnoir.

Naturellement, le choix de la rapidité du courant à employer dans la chambre est d'une importance particulière. On lave d'abord avec une vitesse de courant de $0^{mm},2$, puis de $0^{mm},5$, enfin de 2^{mm}. Les produits de lavage séparés, ainsi que le résidu, sont séchés à 120° C. et pesés, tandis que les parties les plus fines, qui se déposent très lentement, sont dosées par différence.

Toute l'opération se voit d'ensemble dans le Tableau suivant :

Aperçu de l'analyse par lévigation.

25^{gr} à 50^{gr} de l'argile déjà tamisée, séchée sur l'acide sulfurique et bouillie avec de l'eau, sont tamisés à travers un tamis de 2^{mm} de maille.

1. Résidu : sable grossier et petites pierres.	La partie tamisée est abandonnée au repos et lavée avec une vitesse de courant de $0^{mm},2$.			
	2. La partie lavée renferme des particules jusqu'à $0^{mm},01$ de grosseur de grain.	Le résidu est de nouveau lavé avec une vitesse de courant de $0^{mm},5$.		
		3. Le produit du lavage est *le résidu*. (Grosseur des grains : de $0^{mm},01$ à $0^{mm},02$.)	Le résidu est lavé encore avec 2^{mm} de vitesse de courant.	
			4. Le produit de lavage est le sable poussiéreux. (Grosseur des grains : de $0^{mm},02$ à $0^{mm},05$.)	5. Le résidu est le sable fin. (Grosseur des grains : de $0^{mm},05$ à $0^{mm},2$.)

6. — Les parties les plus fines s'obtiennent par différence.

Dans les parties ainsi obtenues on dose : l'oxyde de fer et l'alumine, par la dissolution dans HCl et la précipitation par l'ammoniaque; l'acide carbonique, d'après Frésénius, est calculé comme carbonate de chaux.

Analyse rationnelle de l'argile d'après Seeger.

Les minéraux accompagnant la masse d'argile sont du quartz et des feldspaths (avec du gypse, des carbonates terreux et de la pyrite). La marche établie par Seeger se fonde sur ce point de départ :

2^{gr} à 3^{gr} d'argile sont traités dans une capsule de platine par l'eau et 10^{cc} d'acide sulfurique étendu, évaporés à siccité d'abord au bain-marie, puis à feu nu, et tout l'acide sulfurique est chassé en vapeurs. Le résidu est, à plusieurs reprises, humecté d'acide sulfurique étendu, que l'on évapore, enfin il est bouilli avec HCl étendu. On décante sur un filtre, on seringue une seconde fois le résidu dans la capusle, on fait bouillir avec de la lessive de soude, on décante sur le même filtre, on seringue encore le résidu dans la capsule, on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique, on décante de nouveau et l'on répète une dernière fois cette ébullition et ce décantage avec la lessive de soude et HCl. Finalement on lave le résidu avec une solution étendue de AzH^4Cl, on calcine et l'on pèse comme poudre de quartz et silicates acides. Dans cette partie insoluble, on dose (1) l'oxyde de fer et l'alumine ensemble, la chaux (et la magnésie) et les alcalis; dans la liqueur filtrée on dose la silice qui est entrée en dissolution. De plus, on fait une analyse complète de la masse primitive d'argile.

Alors on calcule l'acide sulfurique comme gypse, le soufre comme pyrite (FeS^2), l'acide carbonique comme carbonates alcalinoterreux, la quantité 3,5 fois plus grande que les sesquioxydes (Fe^2O^3 et Al^2O^3) trouvés dans la partie insoluble comme de la silice combinée à ces sesquioxydes (dans les feldspaths), le reste de la silice trouvée dans la partie insoluble comme quartz et tout

(1) Après traitement par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique.

le reste est le silicate d'alumine hydraté, Un exemple rendra ceci plus clair.

L'analyse de l'argile à tuiles de Rathenow a donné, d'après Seeger :

	Teneur totale :	Insoluble dans l'acide sulfurique
Silice	61,30 pour 100	35,94 pour 100
Alumine	18,87 »	2,50 »
Oxyde de fer	6,66 »	
Chaux	0,85 »	
Magnésie	1,20 »	0,20 »
Alcalis	3,30 »	1,23 »
Eau	8,29 »	..... »
	100,47 pour 100	39,87 pour 100.

Comme on n'a trouvé ni acide sulfurique, ni soufre libre, ni acide carbonique, il n'y a ni gypse, ni pyrite, ni carbonates alcalinoterreux.

Dans la partie insoluble on a trouvé : 2,50 pour 100 de Fe^2O^3 et Al^2O^3 qui correspondent à $2,50 \times 3,51 = 8,775$ pour 100 de silice dans le feldspath. Ainsi il reste, pour le quartz, $35,94 - 8,775 = 27,165$ pour 100 de silice.

Comme finalement les détritus minéraux (feldspath) contiennent

Alumine et oxyde de fer	2,50 pour 100
Magnésie	0,20 »
Alcalis	1,23 »
Silice	8,775 »
Soit ensemble..	12,705 pour 100,

il reste, pour la substance argileuse, $100 - 12,705 - 27,165$ ou, plus simplement, 100 moins la partie insoluble dans l'acide sulfurique, c'est-à-dire $100 - 39,87 = 60,13$ pour 100.

En conséquence, l'argile étudiée contient :

Quartz	27,165 pour 100
Feldspath et autres détritus minéraux.	12,705 »
Substance argileuse	60,13 »
	100,000 pour 100.

Détermination du degré réfractaire, d'après Bischof [1].

C. Bischof détermine le degré réfractaire d'une argile à la température du rouge vif. Il fait, d'une part, un mélange en propor-

[1] *Dingl. polyt. Journ.*, 1870, p. 170 et 268. — C. Bischof, *Die feuerfesten Thone*, p. 47. — *D. Jahrb. d. Baugewerbe*, 1871, p. 133.

tions variées de l'argile à essayer avec une *composition type*. D'autre part, il mélange la composition type avec son poids égal d'argile de Garnkirk. La composition type consiste en un mélange par parties égales de silice et d'alumine chimiquement pures.

L'argile de Garnkirk a la composition suivante :

Alumine	35,98	pour 100
Silice combinée chimiquement	39,63	»
Sable quartzeux	4,63	»
Magnésie	0,85	»
Chaux	0,42	»
Oxyde de fer	1,00	»
Alcalis (principalement potasse)	1,60	»
Perte par calcination	14,99	»
	99,10	pour 100.

Le degré réfractaire du mélange ci-dessus est égalé à 100.

La détermination se fait de la façon suivante : l'argile à examiner et celle de Garnkirk, après avoir été bien pulvérisées au mortier d'agate, après avoir été calcinées 10 minutes, sont laissées refroidir dans un dessiccateur. On prend de chacune sept fois $0^{gr},1$, on les mélange, c'est-à-dire chaque fois une prise d'essai avec $0^{gr},1$; $0^{gr},2$; $0^{gr},3$; $0^{gr},4$; $0^{gr},5$; $0^{gr},6$; $0^{gr},7$ du mélange normal; on en forme de petits cylindres de 4^{mm} de diamètre que l'on numérote 1 à 7 et que l'on désigne encore de manière à distinguer l'argile à essayer de celle de Garnkirk, et on les sèche exactement. On les place, les mêmes numéros à côté l'un de l'autre, dans un creuset de terre, et cela de telle façon que les plus bas numéros soient au fond. Le creuset a 45^{mm} de hauteur, en haut $37^{mm},5$, en bas 20^{mm} de diamètre et l'épaisseur de ses parois est de 5^{mm}. Il est placé sur un fromage de 50^{mm} de hauteur dans un four à vent de Deville. Dans le fromage est passé un fil de fer de $3^{mm},5$ de diamètre, qui sort par une ouverture convenable du fourneau et est chargé à son extrémité d'un poids d'environ $\frac{1}{3}$ kilogr. On chauffe avec des morceaux de coke d'égale grosseur, on fait marcher la soufflerie et l'on chauffe jusqu'à ce que le fil de fer soit fondu, ce qu'on reconnaît à la chute du poids. Alors on laisse refroidir et l'on compare aux cylindres de contrôle. Si par exemple le mélange

de $0^{gr},1$ de l'argile à essayer avec $0^{gr},4$ de mélange normal s'est aussi bien comporté que le mélange de parties égales d'argile de Garnkirk et de mélange normal, le degré de réfractarité du premier est

$$100 - 10 \times \frac{0,4}{0,1} = 100 - 10 \times 4 = 60.$$

C. Bischof a, à ce point de vue, établi sept classes d'argile et donné pour elles les formules suivantes (¹) :

1re Classe. — Argile de Garnkirk.

$$6,00\,(Al^2O^3;\ 1,40\,SiO^3) + RO.$$

1re Classe. — Argile de Saarau No I.

$$16,39\,(Al^2O^3;\ 2,01\,SiO^3) + RO \qquad (1863).$$

1re Classe. — Argile de Saarau No I (choisie).

$$19,35\,(Al^2O^3;\ 1,38\,SiO^3) + RO \qquad (1870).$$

2e Classe. — Kaolin lévigé de Jettliz.

$$12,82\,(Al^2O^3;\ 1,35\,SiO^3) + RO.$$

3e Classe. — Argile de Saarau No III.

$$14,15\,(Al^2O^3;\ 5,01\,SiO3) + RO \qquad (\text{Richters}).$$

3e Classe. — La meilleure argile belge.

$$6,86\,(Al^2O3;\ 1,69\,SiO^3) + RO.$$

4e Classe. — Argile de Mühlheim.

$$5,96\,(Al^2O^3;\ 1,51\,SiO^3) + RO.$$

5e Classe. — Argile de Grünstaedt.

$$3,65\,(Al^2O^3;\ 1,54\,SiO^3) + RO.$$

6e Classe. — Argile d'Oberkanffungen.

$$4,41\,(Al^2O^3;\ 2,37\,SiO^3) + RO.$$

7e Classe. — Argile de Niederpleis.

$$3,89\,(Al^2O^3;\ 2,37\,SiO^3) + RO.$$

(¹) Dans ces formules le poids atomique du silicium est 14. Pour les ramener à SiO^3, il faut multiplier les facteurs de SiO^3 par $\frac{2}{3}$.

VI. — EAU D'ALIMENTATION.

Très souvent un laboratoire d'usine peut être chargé d'essayer de l'eau au point de vue de son emploi pour l'alimentation des chaudières. Une méthode très simple, sans être d'une rigueur absolue, est la suivante :

Après qu'on a pris connaissance de la quantité approximative et de la nature du dépôt qui pourrait se former, on fait une série de déterminations de dureté pour lesquelles on se sert, comme liqueur titrée, d'une dissolution de savon qu'on prépare en dissolvant 30^{gr} de savon blanc de Marseille desséché dans 3^{lit} d'esprit-de-vin (d'une densité de 0,833), en mélangeant 200^{gr} de cette solution avec 150^{cc} d'eau et 130^{gr} d'esprit-de-vin d'une densité de 0,921 et en l'ajoutant à une solution de $0^{gr},523$ de $BaCl^2$ dans 1^{lit} d'eau, de telle façon qu'exactement 45^{cc} de la solution de savon soient réunis à 100^{cc} de la solution de $BaCl^2$, pour donner, après qu'on a secoué, une mousse épaisse, douce, durant environ 5 minutes et se reproduisant encore lorsqu'on agite de nouveau. Si, dans la détermination de la dureté de l'eau, on a la précaution d'ajouter à chaque fois 100^{cc} d'eau à 4^{cc} d'une solution saturée de Na^2CO^3; chaque centimètre cube de la solution de savon correspond à $0^{mgr},12$ de CaO, ou $0^{mgr},085$ de MgO, ou à une quantité équivalente de leurs sels.

Pour déterminer la dureté, on emploie toujours 100^{cc} d'eau et par un degré de dureté on entend, en Allemagne, 1^{mgr} de CaO dans cette quantité d'eau ou 10^{mgr} dans 1^{lit} (1° français $= 0^{\circ},56$ allemand $= 0^{\circ},70$ anglais).

Alors on détermine :

1° La dureté totale de l'eau, *a;*

2° La dureté de l'eau correspondant aux sels de magnésie, après avoir précipité la chaux par l'oxalate d'ammoniaque et filtré, *b;*

3° La dureté permanente de l'eau après l'avoir réduite par ébullition à un volume de $\frac{1}{3}$, puis l'avoir étendue à son volume primitif, *c;*

4° La dureté de l'eau bouillie après précipitation de la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, *d.*

On calcule alors

MgO de b,	$MgCO^3$ de $b - d$,
CaO de $a - b$,	$CaCO^3$ de $a + d - (b + c)$,
CO^2 de $a - c$,	$MgSO^4$ de d,
SO^3 de c,	$CaSO^4$ de $c - d$.

Cela suffit dans la plupart des cas. Si l'on veut aller encore plus loin, on peut, principalement lorsque l'analyse qualitative a indiqué du chlore, ajouter à l'eau bouillie un excès d'une solution de baryte d'une teneur connue. La différence entre la dureté permanente de l'eau plus celle qui correspond à la solution de baryte ajoutée et la dureté totale trouvée en dernier lieu de H^2SO^4, est d'abord attribuée à la chaux ; le reste est porté à MgO combinée. L'excès de MgO est établi comme $MgCl^2$.

On a trouvé par exemple :

Dureté totale	58,5	(deg. allem.).
» permanente	21,5	»
» temporaire	17,0	»
» correspondant aux sels de MgO	6,6	»
Dureté temporaire correspondant aux sels de MgO.	6,6	»

De là on calcule pour cette eau :

Carbonate de chaux	0,302	au litre.
Sulfate de chaux	0,364	»
Sulfate de magnésie	0,141	»
Combinaisons du chlore	traces	»
Carbonate de magnésie	0,000	»

La méthode suivante, indiquée par E. Fleischer, donne des résultats plus précis :

Résidu fixe : 1^{lit} d'eau est évaporé dans une capsule de platine de 80^{mm} à 90^{mm} de diamètre (l'eau ne doit pas arriver à l'ébullition tumultueuse), séché à 100° C., à l'étuve à dessécher, jusqu'à constance du poids et pesé.

Les matières organiques sont dosées par la perte de poids du résidu ci-dessus lorsqu'on le calcine. (Pour une combustion complète, il faut souvent faire la calcination dans un tube de verre pesé et dans un courant d'oxygène.)

L'acide carbonique libre est dosé (d'après Pettenkofer) par le titrage d'un demi-litre d'eau avec une solution de baryte caustique d'une teneur connue. On reconnaît la fin du titrage à l'auréole brune qu'une goutte d'eau produit sur le papier de curcuma.

Dureté temporaire (carbonate de chaux dissous). — Après la fin du dosage précédent, on filtre, on dissout le résidu dans HCl, on traite par H^2SO^4 et l'acide oxalique et l'on sature avec de l'ammoniaque. Le dosage de la chaux comme oxalate se fait comme il est dit page 175 (Pettenkofer).

Dureté totale (teneur totale en chaux et magnésie). — Un demi-litre d'eau est évaporé à 100^{cc}, acidulé avec HCl et saturé d'oxalate d'ammoniaque. On sature avec de l'ammoniaque (en présence du fer après addition de très peu d'acide tartrique) et la magnésie est précipitée par le sel de phosphore et filtrée. Le précipité est dissous dans HCl et divisé en deux. Dans la première partie, on titre la chaux (par l'acide oxalique) comme il est dit page 175; dans la seconde, la magnésie (par l'acide phosphorique, *voir* p. 177).

Pour les dosages suivants, l'eau est concentrée à la moitié de son volume primitif, on filtre ce qui aurait pu se précipiter, et l'on emploie à ces dosages des parties aliquotes de la liqueur filtrée.

Gypse (par acide sulfurique). — Dans une partie de la liqueur filtrée, on titre l'acide sulfurique (*voir* p. 179). Pour s'assurer que tout l'acide sulfurique est combiné à la chaux, dans une seconde partie de la liqueur on titre la chaux comme il a été dit.

Chlore. — Dans une troisième partie, le chlore est titré comme il est indiqué page 185 ou page 186.

Fer. — Une quatrième partie de la liqueur filtrée est évaporée presque jusqu'à siccité, traitée par quelques gouttes d'ammonium, puis évaporée complètement jusqu'à ce que l'odeur de sulfure d'ammonium ait disparu. Le résidu (pour éviter les substances organiques) est arrosé d'un peu de lessive de potasse et filtré. Après dissolution du précipité dans l'acide sulfurique et ébullition pour

chasser l'hydrogène sulfuré, le fer est titré par le caméléon (*voir* p. 170).

Dans le calcul, on admet que l'acide sulfurique est à l'état de sulfate de chaux, l'acide carbonique à l'état de carbonate de chaux, éventuellement de magnésie, que le chlore est combiné à la magnésie (éventuellement aux alcalis).

VII. — EXAMEN DES COMBUSTIBLES ET DU GRAPHITE.

On ne parlera ici que des combustibles solides. Les combustibles fluides ne sont pas employés dans la métallurgie du fer (du moins en Europe). Tout ce qui est nécessaire pour l'étude des combustibles gazeux est réuni au Chapitre *Analyse des gaz*.

Dans l'étude des combustibles solides, il s'agit de déterminer l'eau hygrométrique, la teneur en cendres, en soufre et en phosphore, de faire l'analyse élémentaire du combustible, de rechercher le rendement en coke et en gaz et la valeur combustible.

De même que pour les minerais, il faut s'attacher à choisir un échantillon moyen. Si l'on a réduit à environ 1^{dc} le tas de charbon dans lequel on doit prendre l'échantillon, on pulvérise finement cette quantité et l'on en tire l'échantillon moyen. La meilleure méthode à suivre est celle du laboratoire chimico-technologique de l'École supérieure impériale et royale (autrichienne) pour la culture du sol [1]. La poudre fine est très mélangée et étalée à plat dans une boîte en tôle rectangulaire de $0^m,50$ environ de côté sur $0^m,03$ à $0^m,04$ de hauteur, puis on place dans cette caisse une seconde en tôle plus petite qui présente 100 champs carrés de $0^m,05$ de côté.

De chaque compartiment on prend avec une cuillère en corne une petite quantité de la poussière de charbon, on mélange bien toutes ces parties et on les étale de nouveau dans la caisse en tôle que l'on a nettoyée dans l'intervalle. Après avoir répété trois fois cette opération, on peut être sûr d'avoir un bon échantillon moyen.

---

[1] F. Schwackhœfer, d'après son amicale communication.

Dosage de l'eau. — Le dosage de l'eau se fait en séchant de 5^{gr} à 10^{gr} du combustible réduit en morceaux extrêmement menus (pour le bois, sous la forme d'éclats aussi petits que possible), à 100° C. [Muck (1)] dans un courant d'hydrogène et dans une étuve à dessécher, jusqu'à ce qu'on obtienne la constance du poids. Il ne faut pas dépasser la température de 100° C., car la houille commence déjà à dégager des matières volatiles à une température qui dépasse de peu 100°. Il faut sécher dans un courant d'hydrogène, car, déjà à cette basse température, il y a, dans un courant d'air, oxydation partielle du charbon (2).

Teneur en cendres. — 1^{gr} à 3^{gr} du combustible, en morceaux de petits échantillons, et séché, sont d'abord chauffés assez longtemps, à une température modérée, dans un creuset de platine couvert, et finalement calcinés jusqu'à poids constant dans un creuset incliné et en remuant fréquemment à l'aide d'une spatule de platine.

On se sert avec avantage d'un four à moufle pour incinérer le charbon et, en particulier, le coke et le graphite. Dans ce cas, on emploie, au lieu du creuset, un grand couvercle de creuset en platine ou une petite capsule de platine ou de porcelaine.

Dosage du soufre. — Le soufre se présente, dans les charbons, sous trois formes différentes : sulfures métalliques, sulfates et éléments de la partie organique du charbon.

Dans les recherches techniques, on distingue en soufre nuisible, c'est-à-dire donnant SO^2 par la combustion (le soufre des sulfures métalliques et le soufre combiné organiquement) et soufre non nuisible ou non combustible.

Le dosage du soufre total se fait bien d'après la méthode donnée par Eschka (3). On mêle 1^{gr} de la poudre de charbon desséchée avec autant de magnésie calcinée et $0^{gr},5$ de Na^2CO^3, on verse dans un creuset de platine en remuant fréquemment avec une spatule de platine et en ayant soin de chauffer seulement la partie inférieure du creuset. Lorsque tout est incinéré, on fait refroidir,

(1) *Post. Chemisch-Technische*, 1881, p. 16. (Fr. Vieweg und Sohn).
(2) Schwackhœfer, d'après une amicale communication privée.
(3) *Œsterreichische Zeitschrift*, 1874, p. 111.

on mélange avec 1gr d'azotate d'ammoniaque et l'on calcine pendant 5 à 10 minutes dans un creuset fermé. On dissout le contenu du creuset dans l'eau chaude, on étend modérément la solution, on filtre et, après avoir faiblement acidulé par l'acide chlorhydrique, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

Le soufre combustible (nuisible) est dosé d'après Sauer. La poudre de charbon séché est introduite à l'aide d'une nacelle de porcelaine, jusqu'au tiers de la longueur d'un tube en verre difficilement fusible, de $0^m,60$ à $0^m,80$ de long, placé dans un fourneau à réverbère. Pendant qu'on fait passer dans le tube un courant d'oxygène pur, on chauffe au rouge l'endroit du tube où se trouve la nacelle. Les gaz qui s'échappent traversent au moins deux, de préférence trois tubes de Peligot (tubes en U à boules) avec de l'acide bromochlorhydrique, dans lesquels tout H^2S est oxydé en acide sulfurique et absorbé. On absorbe, de préférence par une solution de potasse ou de soude, le brome qui s'échappe des tubes de Peligot, afin de n'en pas être incommodé.

Lorsque la substance est brûlée, on chauffe le tube dans toute sa longueur, pour chasser les produits de condensation, s'il y en a, et l'on chasse le contenu gazeux du tube à combustion par un courant de gaz ou d'air. Alors on verse dans un vase de Bohême le contenu des tubes de Peligot, on lave le tube à combustion avec de l'eau qu'on verse aussi dans le vase de Bohême; on évapore pour chasser le brome, on reprend par l'eau, on acidule faiblement par HCl et l'on précipite par $BaCl^2$.

Dosage du phosphore. — On dose le phosphore dans les cendres du combustible, après les avoir traitées par le carbonate de soude et après avoir séparé la silice, comme il est indiqué à l'*Étude des fondants.*

Analyse élémentaire. — Pour doser le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, le mieux est d'opérer par la combustion dans un courant d'oxygène. L'appareil (1) de la *fig.* 62 est très convenable; ce n'est qu'une modification de l'appareil de Glaser (2).

---

(1) D'après de bienveillantes communications du professeur F. Schwackhœfer.

(2) *Ann. Chim. Pharm. Suppl.*, t. VII, p. 213. — *Zeitschr. für anal. Chemie*, t. IX, p. 392. — Fresenius, *Quant. analyse*, II, p. 33.

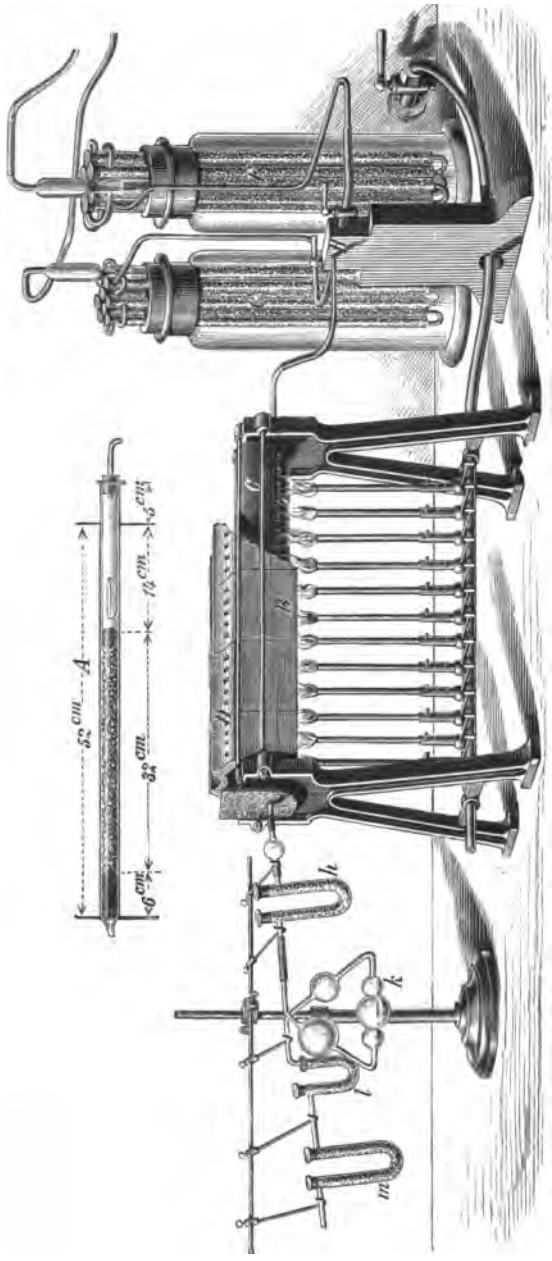


Fig. 62

Le tube de combustion *A* en verre (de Bohême) difficilement

fusible est placé dans le fourneau à combustion *B*, dans un canal *C* formé de pièces de fonte isolées. Pour chauffer, on se sert d'une série de brûleurs de Bunsen disposés sous le fourneau, brûleurs qui sont fixés sur le même tuyau de conduite de gaz, mais munis chacun de sa propre régularisation d'air et de gaz. Les côtés du fourneau sont formés de plaques réfractaires et comme dessus il y a des briquettes en argile *D* de forme particulière (pour pouvoir concentrer la chaleur en des endroits déterminés du tube à combustion). La partie antérieure du tuyau à combustion est étirée et réunie par un caoutchouc à l'appareil d'absorption. Ce dernier consiste en un tube *h* rempli de chlorure de calcium, un appareil à boules de Liebig *k* (contenant de la lessive de soude) et un tube en U, *l*, rempli de chaux sodée, auquel on peut encore fixer un tube témoin *m* (non pesé) avec de la chaux sodée et du chlorure de calcium.

L'aspirateur indiqué par Glaser n'est pas seulement inutile, mais il est encore très incommode.

Un gazomètre contient de l'air, un second de l'oxygène (1). Les deux gaz sont purifiés dans les tours *F* et *G* qui renferment une série (6) de tubes de verre verticaux, étirés aux deux bouts et reliés alternativement entre eux par des caoutchoucs. Ces tubes sont remplis de chaux sodée, de potasse caustique et de chlorure de calcium. Pour pouvoir régulariser le courant d'air (ou d'oxygène), on se sert du robinet double *H*. Les gaz, par tuyaux et bouchons appropriés, sont conduits à la partie postérieure du tube à combustion.

La partie antérieure du tube à combustion renferme (entre des tortillons de fil d'argent aplatis) de l'oxyde de cuivre granulé sur une longueur de $0^{m},32$; ensuite vient une nacelle de platine avec la substance à analyser pesée; le reste du tube est vide.

Avant de faire l'analyse, on chauffe le tube dans le fourneau à combustion et on le laisse ensuite refroidir dans un courant d'air sec. On introduit la substance dans la nacelle de platine et l'on réunit la partie antérieure du tube à l'appareil d'absorption pesé.

---

(1) On trouve actuellement dans le commerce des réservoirs à oxygène comprimé et à détendeur qui sont fort commodes et suppriment les gazomètres.
(*Note du Traducteur.*)

On chauffe au rouge faible la partie antérieure et la partie la plus postérieure du tube à combustion, on ouvre le robinet double et l'on fait passer un courant d'oxygène très lent. A l'endroit où se trouve la substance, on enlève du fourneau trois des pièces en fonte, et, pour cela, on place dans le canal un conduit en toile métallique sur lequel le tube de verre repose. Le chauffage de la substance se fait alors directement avec une régularité convenable de sa température. A la fin, on fait passer un vif courant d'oxygène, ce qui termine la combustion et transforme de nouveau en oxyde le cuivre réduit. Après la fin de la combustion, on fait passer un courant d'air, on tourne les robinets à gaz, on enlève, après refroidissement, les vaisseaux à absorption et on les pèse.

Le dosage de l'azote se fait en chauffant la substance à analyser dans un tube à combustion avec de l'oxyde de cuivre, tube dans la partie extérieure duquel est placée une spirale de cuivre. L'azote mis en liberté est recueilli dans un tube gradué rempli de mercure et placé sur une cuve à mercure. Sur le mercure se trouve, dans le tube gradué, un peu de lessive de potasse. Pour chasser l'air atmosphérique de l'appareil, on a mis dans la partie postérieure du tube à combustion du bicarbonate de soude. Avant de commencer l'opération, on chauffe $NaHCO^3$ jusqu'à décomposition, de sorte que l'acide carbonique produit chasse l'air, ce qu'on reconnaît à ce que toutes les bulles de gaz sont absorbées par la solution de potasse. Après la calcination de la substance, on décompose par la chaleur le reste de $NaHCO^3$ pour chasser des tubes les dernières traces d'azote.

Détermination du rendement en charbon et en coke. — On chauffe au rouge clair une quantité pesée de la substance, dans un creuset couvert et faiblement luté, tant qu'il se dégage des gaz combustibles. Après refroidissement, on pèse le coke obtenu. La perte de poids correspond aux gaz qui se sont échappés. Ce procédé ne donne pas de résultats bien concordants.

Les produits volatils sont exprimés par la différence entre le poids du coke et le poids sec du charbon.

Détermination de la valeur combustible. — L'effet calorifique

que produit un combustible peut se juger à deux points de vue différents.

On distingue :

1° *L'effet calorifique absolu,* c'est-à-dire la quantité de chaleur (mesurée en calories) produite par la combustion de l'unité de poids du combustible ; au besoin l'effet calorifique spécifique, c'est-à-dire la quantité de chaleur produite par la combustion de l'unité de volume ;

2° *L'effet calorifique pyrométrique* ou la *force chauffante,* c'est-à-dire la température obtenue par la combustion.

On a proposé de déterminer l'effet calorifique absolu par des essais en grand, c'est-à-dire par un essai de chauffage, mais cela n'est à recommander en aucune manière. D'abord, par de semblables recherches, on n'obtient jamais le véritable effet calorifique, mais toujours des chiffres trop bas ; ensuite les chiffres obtenus correspondent à un établissement de chauffage tout particulier, à un état spécial de la chaudière [incrustations (1)] et dépendent très notablement de la conduite du feu. Ici la nécessité, souvent indiquée, d'un échantillon moyen exact du combustible devient tout à fait illusoire.

On a exactement les mêmes difficultés pour obtenir un échantillon moyen exact de minerai de fer, et cependant personne n'a l'idée de ne payer un lot de minerai que d'après son rendement au haut fourneau. Enfin de semblables essais de chauffage sont aussi assez coûteux.

Il y a plutôt lieu de recommander le calcul de ce qu'on nomme l'*effet calorifique théorique* d'après les résultats de l'analyse élémentaire.

Les résultats obtenus par cette voie, eux aussi, ne sont pas rigoureusement exacts, car les parties constitutives du charbon ne se trouvent pas à l'état élémentaire, mais bien en combinaisons chimiques qui nous sont inconnues. Dans la combustion, il est donc certain qu'une partie de la chaleur produite est employée à la destruction de ces combinaisons.

Pour calculer l'effet calorifique absolu du lignite, on se sert de

---

(1) Surfaces de pertes, isolement, variations de tirage, etc.
(*Note du Traducteur.*)

la formule établie par Dulong :

$$p = \frac{8080\,C + 29633\,H - 637\,E}{100},$$

tandis que pour la houille, comme l'apprend une série de déterminations calorimétriques, on se sert de la formule [1]

$$p = \frac{8080\,C + 34462\,H}{100} \times 1{,}05.$$

Dans ces formules, p signifie l'effet calorifique absolu; C, H et E représentent la quantité pour 100 de carbone, d'hydrogène disponible et d'eau (tant combinée chimiquement qu'hygroscopique). Sous le nom d'eau chimiquement combinée, on n'entend pas de l'eau qui existe réellement, mais la quantité d'eau qu'on obtiendrait en admettant la combinaison de l'oxygène se trouvant dans le combustible avec la quantité nécessaire d'hydrogène. Ce qui reste alors d'hydrogène se nomme l'*hydrogène disponible* [2]. Pour calculer l'effet calorifique absolu des différents combustibles, on peut se servir des chaleurs de combustion suivantes (pour 1^{kg} de combustible) trouvées par Favre et Silbermann :

			cal.
Carbone	pour donner	CO^2	8080
»	»	CO	2473
Oyde de carbone	»	CO^2	2403
Hydrogène	»	H^2O liquide	34462
»	»	de la vapeur d'eau	29633
Hydrogène méthylé (CH^4)	»	CO^2 et H^2O liquide	13063
» »	»	CO^2 et de la vapeur d'eau.	11856
Éthylène (C^2H^4)	»	CO^2 et H^2O liquide	11858
»	»	CO^2 et de la vapeur d'eau.	11168

Une autre méthode, pour la détermination approximative de l'effet calorifique absolu, est celle de Berthier. Quoiqu'elle ne donne que des résultats très insuffisants, elle est cependant encore en usage dans beaucoup de laboratoires à cause de sa rapidité et de sa commodité; il est donc bon d'en dire quelques mots.

On place, dans un creuset à essais, 1^{gr} du combustible séché,

---

(1) *Voir* les détails sur ceci, de même que sur les combustibles en général, dans : F. Schwackhœfer, *Technologie de la chaleur et de l'eau;* 1883 (Vienne, G.-P. Faesy).

(2) *Voir* Appendice, note sur la méthode nouvelle de O. Gomelin.

aussi finement pulvérisé que possible et mélangé avec une quantité 40 fois plus considérable de litharge; on recouvre de 30^{gr} de litharge, puis, finalement, d'une couche de 6^{mm} d'épaisseur de verre pulvérisé, on place le couvercle et l'on chauffe dans un fourneau à moufle ou à vent, d'abord avec précaution et, à la fin, au rouge. Après trois quarts d'heure, on laisse refroidir, on casse le creuset en frappant avec un marteau, on détache le régule de plomb de la scorie, on examine cette dernière pour voir si elle ne renferme pas de grains de plomb isolés (il ne doit pas y en avoir), on enlève la poussière de litharge adhérente et l'on pèse. Chaque expérience est faite deux fois et les deux culots de plomb ne doivent pas différer de plus de $0^{gr},1$. Comme 1 partie de carbone réduit 34 parties de plomb, si q désigne le point du régule de plomb obtenu, $\frac{q}{34}$ correspond au carbone nécessaire à sa réduction et, comme la chaleur de combustion de 1^{kg} de carbone (pour donner CO^2) est de 8080^{cal}, on a l'effet calorifique absolu d'après la formule

$$p = 8080 \times \frac{q}{34} = 237,6\,q.$$

Il est plus exact de déterminer l'effet calorifique absolu par la méthode calorimétrique. Dans ce but, on peut recommander surtout le calorimètre construit par Schwackhœfer et dessiné *Pl. I* (1), parce que, dans cet appareil, on peut brûler jusqu'à 10^{gr} de n'importe quel combustible sans laisser de résidu charbonneux (ou transformé en coke). Nous allons le décrire aussi rapidement que possible et nous devons renvoyer pour les détails au travail original.

Pour déterminer la valeur en eau du calorimètre, on remplit d'abord le vaisseau CC d'eau d'une température mesurée exactement (environ 30° C.), on introduit par m, dans la chambre à combustion vide AA', un thermomètre sensible et l'on attend (en agitant fréquemment le mélangeur LL) que les deux thermomètres T_1 et T_2 indiquent la même température aussi bien que celui qui

(1) F. Schwackhœfer, *Détermination des valeurs calorimétriques des combustibles. — Journal de Chimie analytique*, 1884, 4e Cahier. — *Journal de la Société d'examen des chaudières et de sécurité*, 1884, nos 6 et 7.

est placé en AA'. On note ces observations. On recommence ces opérations en remplissant d'abord CC à moitié avec de l'eau à la température de l'air et en ajoutant de l'eau à environ 45° C. A l'aide de ces données, on calcule la valeur en eau du calorimètre.

Alors on prépare du charbon de sucre en cassant du sucre raffiné en morceaux de la grosseur d'une noix que l'on carbonise, à une douce chaleur, dans un creuset de Hesse, la masse charbonneuse fortement gonflée est exposée pendant environ 2 heures à la chaleur blanche, dans un second creuset couvert et au feu de charbon de bois; après refroidissement, on casse en morceaux de la grosseur d'un grain de riz et l'on sépare la poussière fine en tamisant. Cette poussière est mélangée au sucre en fusion lorsqu'on fait une nouvelle carbonisation. On fait l'analyse élémentaire et la combustion calorimétrique du charbon de sucre. Schwackhœfer a trouvé, pour composition moyenne : 97,27 pour 100 de C, 0,78 pour 100 d'H, 1,41 pour 100 d'eau chimiquement combinée et 0,54 pour 100 de cendre, ce qui donne pour l'effet calorifique absolu, d'après la formule de Dulong modifiée [1],

$$\frac{8080 \times 97.27 + 34,462 \times 0,78 - (620 \times 1.41)}{100} = 8120^{cal}.$$

La combustion dans le calorimètre a donné en moyenne 7982^{cal}.

Lorsque le vase calorimétrique CC est rempli d'une quantité exactement mesurée d'eau à la température de l'atmosphère, on pèse, pour chaque combustion, 5^{gr} à 6^{gr} du charbon minéral à essayer, en petits grains, et de 2^{gr} à 4^{gr} de charbon de sucre. La quantité de charbon doit être choisie de telle manière que l'élévation de température de l'eau du calorimètre ne diffère pas beaucoup de 10° C. Les résultats sont exacts, lorsque, dans toutes les recherches, la durée de la combustion et l'élévation de la température sont approximativement les mêmes. Pour chaque charbon, on doit faire un essai préparatoire, afin de déterminer les conditions voulues. Si l'on a l'analyse élémentaire du charbon à essayer (ce qui est le cas général), on peut en déduire, avec une approxi-

---

[1] 620^{cal} est, d'après Regnault, la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer l'unité de poids d'eau de la température d'observation (17° C.) à 100° et la vaporiser.

mation suffisante, les quantités de charbon minéral et de charbon de sucre nécessaires pour une combustion. La combustion dure de 55 à 60 minutes. On règle l'augmentation de température par l'emploi d'une quantité plus grande ou plus petite de charbon de sucre.

Le charbon minéral est pesé dans la chambre de platine A. Si l'on opère avec précaution, il ne tombe pas trace de charbon minéral finement pulvérisé à travers le tamis de platine *c*. Si les trous du tamis ne sont pas assez fins, on peut remédier à cet inconvénient en répandant sur ce tamis un peu de charbon de sucre tamisé un peu plus gros, pesant, puis versant seulement alors la poussière de charbon minéral. La chambre de platine A_1 sert à recevoir le charbon de sucre.

Après la pesée, on monte la chambre de platine, on la fixe dans le vaisseau isolant *B*, à l'aide des manchons, et l'on visse ce vaisseau *B*. On attend 15 à 30 minutes que le vase *B*, qui s'est échauffé par le contact des mains, se soit refroidi, on enlève alors la plaque-couvercle *K*, on introduit les thermomètres T_1, T_2, T_7, on établit les liaisons par tubes qui sont nécessaires et l'on place les deux miroirs *S* et S_1 servant à l'observation de la marche de la combustion.

On attend jusqu'à ce que la température soit devenue constante, on fait la lecture de tous les thermomètres et l'on commence la combustion. A cet effet, on fait arriver, au milieu de la chambre à combustion, de l'oxygène provenant d'un gazomètre (qui n'est pas représenté dans le dessin) après qu'il a traversé le flacon à dessécher *V* rempli de chaux sodée, le flacon W^1 servant comme flacon réservoir et distributeur à partir duquel il se divise en trois courants de second ordre et les trois flacons laveurs *I*, *II* et *III* (remplis d'acide sulfurique concentré), on enlève la capsule de fermeture avec le miroir *S*, on allume le charbon de sucre en A_1 en laissant tomber par le tuyau *m* un petit éclat de bois incandescent et l'on remet le miroir. Immédiatement après, on met en marche le grand aspirateur *O*, on ferme le flacon *N* et, après quelques minutes, on met aussi en marche le petit aspirateur *P* (qui n'est pas représenté sur la figure).

---

(1) Là aussi on mesure la température de l'oxygène, à l'aide du thermomètre T_1.

Le courant d'eau est régularisé de telle façon qu'en *O* on rassemble environ les $\frac{5}{6}$ et en *P* le $\frac{1}{6}$ de la quantité totale de gaz. Le volume de gaz total est, pour chaque combustion, d'environ 25^{lit} à 30^{lit}.

Le vaisseau enveloppant *B* est en communication avec l'air atmosphérique par l'intermédiaire du flacon laveur *IV*, rempli d'acide sulfurique concentré pour qu'il y ait toujours la pression normale dans la chambre à combustion. Cela est nécessaire, car, pour la moindre différence de pression, il se produit de la fumée. *D* est rempli de duvet de plumes, *E* d'eau et *F* de duvet; de plus, la caisse extérieure est encore habillée de feutre.

La combustion s'étend progressivement vers le bas dans la couche de charbon de sucre, cesse en haut et ne continue qu'en bas sur le tamis *d*. Aussitôt que la combustion est arrivée en bas (ce que l'on constate par la réflexion de la lumière dans le tube *f*), l'inflammation du charbon minéral se produit dans la chambre inférieure, parce que de petites parcelles de charbon de sucre incandescent tombent sur le charbon minéral à travers le tamis *d* à grands trous. Souvent il faut quelque temps avant que cette inflammation se produise; pour ne pas attendre trop longtemps, on peut, dans ce cas, allumer le charbon minéral à l'aide d'un éclat de bois incandescent qu'on laisse tomber par le tuyau d'observation *f*. Dès que le charbon minéral est allumé en un point, on augmente le courant d'oxygène passant par *f* et l'on fait aussi passer de l'oxygène par le tuyau *g*. L'ignition s'étend alors sur toute la surface du charbon minéral et la combustion se fait progressivement de haut en bas. Vers la fin de la combustion, on arrête le courant d'oxygène par *g* et on l'ouvre par *e*.

Dans une marche régulière, le charbon doit brûler tranquillement; on ne doit voir dans le flacon *N* aucune trace de fumée (ce qui dépend uniquement de la bonne régularisation des deux courants d'oxygène) et le charbon minéral ainsi que le charbon de sucre doivent être brûlés complètement. Même lorsqu'on a rempli et monté l'appareil d'une façon tout à fait correcte, il faut encore une certaine pratique pour amener la combustion à bonne fin et sans encombre.

Pendant la combustion, à des intervalles de temps réguliers (chaque fois que le grand aspirateur a été traversé par 2^{lit}), on

observe le thermomètre T_7 (toutes les lectures de températures se font à la loupe à 0°,01 C. près) et, immédiatement après, on fait faire quelques mouvements au mélangeur LL.

Lorsque le charbon est brûlé aux deux places de combustion, on ferme les conduites d'oxygène et l'on arrête les deux aspirateurs. On agite alors jusqu'à ce que les deux thermomètres intérieurs T_1 et T_2 donnent la même température, on attend qu'il ne se produise plus d'élévation de température et l'on fait la lecture de tous les thermomètres à la file (y compris T_9 pour la température de l'air et T_{10} pour celle du gaz dans le grand aspirateur). La température maximum dans le vase C reste parfaitement constante pendant environ 5 minutes, de sorte que cette donnée peut se constater avec une certitude complète. Plus tard, l'abaissement de la température est très lent tant que le calorimètre est encore fermé.

Après la lecture, on ôte les thermomètres T_1 et T_2 et les deux miroirs. La plaque-couvercle est levée lentement à l'aide de l'engrenage, le cuveau en bois est reculé, le vase enveloppant ouvert et la chambre de platine démontée.

Le vase O est vidé à l'aide d'un siphon, essuyé à sec et est alors prêt pour une nouvelle opération avec la quantité normale d'eau à la température de l'air. De même on sèche extérieurement et intérieurement le vase B, on chasse en soufflant ce qui est dans le serpentin et l'on enlève l'eau de condensation qui adhère au mélangeur et à la partie inférieure du vase H. Lorsque le volume de gaz des deux aspirateurs a été lu, on fait arriver dans O, par le robinet α, de l'eau en quantité telle que l'on voie l'huile en β. On analyse le gaz qui se trouve dans le petit aspirateur P. Avec une bonne régularisation de l'arrivée d'oxygène, la teneur en CO du mélange de gaz est, dans la règle, inférieure à 0,5 pour 100. S'il y a d'autres gaz combustibles, quand même ce ne serait que des traces, on rejette cette détermination calorimétrique comme inexacte.

EXEMPLE DE CALCUL.

On a employé, pour la présente recherche, 5gr,016 de houille de Wilczek-Ostrau et 2gr,750 de charbon de sucre.

Résultats de l'opération.

LECTURES DES TEMPÉRATURES AU CALORIMÈTRE.					TEMPÉRATURES MOYENNES en degrés centigrades.
Thermomètres.	Avant.	Après.	Différence.	Moyennes.	
Vase extérieur E.. T_3.	18,01	18,20	0,19	0,20	De l'oxygène arrivant : 17,9 (T_8).
Vase extérieur E.. T_4.	18,02	18,23	0,21		De l'air arrivant : 18,0 (T_9).
Vase intérieur C.. T_1.	18,05	28,54	10,49	10,49	Du gaz sortant : 22,1 (T_7).
Vase intérieur C.. T_2.	18,05	28,54	10,49		Du gaz d. l'aspirateur : 18,0 (T_1).
Vase supérieur H.. T_5.	18,04	21,80	3,76	3,78	État barométrique..... 750mm.
Vase supérieur H.. T_6.	18,04	21,84	3,80		Écoulement d'eau { de O : 23,5 / de P : 4,5 } Ensemble : 28lit.

Facteur de réduction (pour la réduction des volumes de gaz de 18° C. et 750mm de pression de mercure au volume à 0° C. et 760mm de pression) :

$$1 + 0,00366 \times 18 \times \frac{760}{750} = 1,07.$$

ANALYSE DES GAZ.			CALCUL de la capacité calorifique du gaz sortant.			
GAZ.	Volumes pour 100.	Litres.	Poids du litre à 18° C. et 750mm	Grammes.	Chaleur spécifique.	Capacité calorifique.
CO	0,4	0,11	$\frac{1,2515}{1,07}$	0,13	0,2425	0,03
CO^2	51,3	14,36	$\frac{1,9666}{1,07}$	26,42	0,2025	5,35
O	12,6	3,53	$\frac{1,2936}{1,07}$	4,27	0,2175	0,93
Az	33,5	9,38	$\frac{1,2566}{1,07}$	10,97	0,2438	2,67
Vapeur de H^2O (1).	2,2	0,62	$\frac{0,8064}{1,07}$	0,46	0,4805	0,22
	100,0	28,00				9,20

(1) Le gaz, en s'écoulant, est saturé de vapeur d'eau. La quantité de vapeur d'eau en volumes pour 100 s'obtient par la formule $v = \frac{f}{0,01\,b}$ où f représente la tension de la vapeur en millimètres et b l'état barométrique.

Capacité calorifique.	Degrés C.	Calories.
9,20 ×	22,1 =	203,3.

Les gaz qui s'écoulent emportent donc 203,3 calories.

Calcul de l'air amené et de l'oxygène libre.

Dans les gaz qui s'écoulent il y a 10gr,97 d'azote, correspondant à $\frac{10,97 \times 100}{77} = 14^{gr},25$ d'air atmosphérique.

Oxygène dans l'oxyde de carbone : $\frac{0,13 \times 4}{7} = \ldots\ldots\ldots$	0,07
» dans l'acide carbonique : $\frac{26,42 \times 8}{11} = \ldots\ldots\ldots$	19,21
» pour brûler H dans le charbon minéral et du sucre : $\frac{3,10 \times 5 + 0,78 \times 2,8}{100} \times 8 = \ldots\ldots$	1,41
» pour brûler S dans le charbon minéral : $\frac{0,39 \times 5}{100} = 0,02$	
» non combiné.....	4,27
	24,98
» dans l'air amené (14,25 — 10,97).....	3,28
» amené comme tel à l'état d'oxygène.....	21,70

Pour les gaz introduits (air et oxygène), il y a lieu d'ajouter :

	g.	Densité.	Degrés C.	Calories.
Air.....	14,25 ×	0,238 ×	18,0 =	61,0
Oxygène...	21,70 ×	0,218 ×	17,9 =	84,7
				145,7

Tableau d'ensemble des résultats.

	Valeur en eau.	Augmentation de température.	Calories.
Chaleur cédée dans le vase intérieur C.. ..	5491 ×	10,49 =	57600,6
» » supérieur H	460 ×	3,78 =	1738,8
» » extérieur E.....	5115 ×	0,20 =	1023,0
Perte de chaleur par la formation de CO...	2403 ×	0,13 =	312,4
» par le gaz qui s'écoule....	(203,3 —	145,7) =	57,6
			60732,4
Calories produites par le charbon de sucre.	(7982 ×	2,75) =	21950,5
» » » minéral..		=	38781,9

$$\frac{38\,781,9}{5,016} = 7732 \text{ calories.}$$

Dans la seconde détermination, on a trouvé 7784 calories.

Moyenne = 7758 calories.

D'après la formule de Dulong, la chaleur de combustion de ce charbon, calculée d'après l'analyse élémentaire, serait de 7295 calories.

Effet calorifique pyrométrique. — Il s'obtient en divisant l'effet calorifique absolu par la capacité pour la chaleur des produits de la combustion. L'effet calorifique pyrométrique de 1^{kg} de carbone, brûlant dans la quantité théoriquement nécessaire d'air atmosphérique, est par conséquent

$$\frac{8080}{3,667 \times 0,216 + 8,929 \times 0,244} = 2719^{\circ}\,\text{C}.$$

Mais, dans la pratique, cette température n'est jamais atteinte, car, outre les différentes pertes de chaleur qu'il y a dans l'établissement du chauffage, il faut toujours un certain excès d'air pour la combustion complète.

Pour la détermination de la température obtenue, on se sert de différents thermomètres et pyromètres, dont la description nous mènerait trop loin.

Étude du Graphite.

On détermine la teneur en eau hygroscopique en séchant à 150° C., l'eau chimiquement combinée comme pour les minerais, la cendre comme pour les charbons; s'il y a une teneur en CO^2 du graphite, on la détermine dans une prise d'essai particulière, comme il est dit page 159; on examine la cendre elle-même d'après la marche donnée au Chapitre *Étude des substances à fondre;* enfin la teneur en carbone du graphite se détermine comme celle du fer par l'oxydation par l'acide chromique et l'acide sulfurique (*voir* p. 115).

VIII. — ANALYSE DES GAZ.

Le but de l'analyse des gaz dans les laboratoires d'usines est, d'abord, d'avoir des données sur la marche des réactions chimiques qui ont lieu dans les différents fourneaux, dans les convertisseurs, les générateurs et les appareils de chauffage les plus variés. Ces

données ne sont pas seulement d'un haut intérêt théorique, mais encore d'un intérêt pratique considérable, car ce n'est que par elles qu'on est arrivé à avoir des vues exactes sur beaucoup de réactions, à calculer le bon emploi des combustibles, à remédier aux inconvénients qui pouvaient se produire, etc.; en un mot, à travailler plus rationnellement et à meilleur marché. Signaler plus longuement, ici, tous les avantages que nous offre l'emploi de l'analyse des gaz, nous conduirait trop loin.

Mais si nous voulons réellement atteindre un but pratique, la première condition est que les recherches analytiques sur les gaz nous donnent une image fidèle de ce que nous voulons étudier, c'est-à-dire que, pour l'analyse, on prenne une prise d'essai moyenne exacte.

Par malheur, les gaz présentent fréquemment, en différentes places de la même section transversale d'un haut fourneau et même suivant les époques à la même place, des compositions très différentes. Il en résulte que toutes les anciennes analyses de gaz de gueulard n'ont aucune valeur pratique, même lorsqu'elles ont été exécutées avec le plus grand soin, comme celles de Bunsen, par exemple.

Dans ce qui suit on parlera d'abord des appareils à recueillir les gaz, ensuite des appareils à analyser, des plus usuels tout au moins, enfin du calcul des analyses.

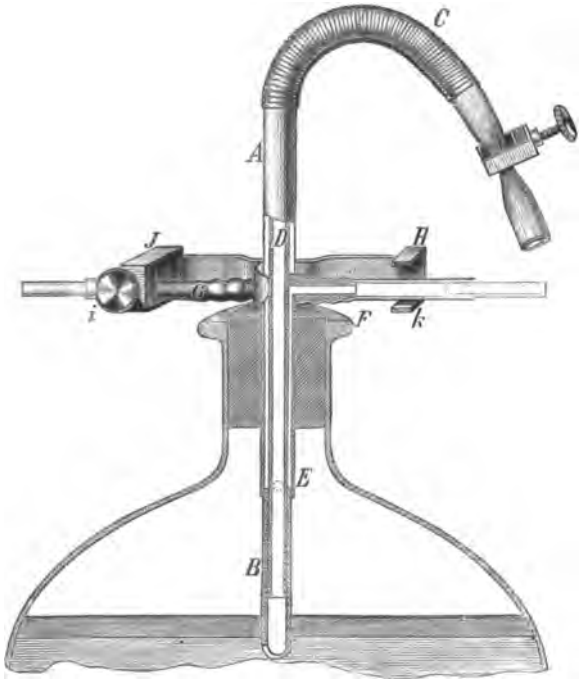
A. — Appareils à recueillir les gaz.

Il s'agit d'obtenir des échantillons moyens aussi exacts que possible provenant d'un grand volume de gaz et pendant une assez longue période de temps; il n'y a donc rien autre chose à faire qu'à aspirer très lentement et par une section de courant aussi mince que possible. On se sert, avec grand avantage, de l'appareil à succion de F. Schwackhœfer (1). Il consiste en un flacon d'environ 10^{lit} à 20^{lit}, au col duquel est fixé le robinet à siphon dessiné *fig.* 63. Au tube vertical *AB* est fixé en *B* un tube en caoutchouc qui va jusqu'au fond du flacon. En *A* est fixé un autre tube de caoutchouc d'environ 1^{m} de long, qui, pour éviter l'aplatisse-

(1) On peut se le procurer à la Société Centrale de Produits chimiques, 44, rue des Écoles, Paris.

ment, est garni d'une spirale de laiton *C*. Tout cet appareil, qui vient d'être décrit, agit comme siphon et sert à remplir d'eau ou à vider le flacon aspirateur. Le tube *AB* est enfoncé dans un second tube en laiton *DE* qui, à sa partie supérieure, débouche dans les deux petits tubes en laiton *F* et *G*, étroits et horizontaux. A ces deux petits tubes sont fixés des caoutchoucs, qui peuvent être ou-

Fig. 63.



verts ou fermés au moyen des deux pinces à vis *k* et *i*, fixés au bras *HJ*.

Si l'on veut recueillir du gaz, on remplit d'abord d'eau le flacon. La surface de cette eau est couverte d'une couche d'huile d'environ $0^m,01$, pour empêcher autant que possible l'absorption de l'acide carbonique. On ferme le caoutchouc-siphon à l'aide d'une pince à vis. On relie *F* à la source de gaz à l'aide d'un tube en caoutchouc assez long (¹) et d'un tuyau d'aspiration en fonte, assez étroit, et

(¹) Les tubes doivent être faits de caoutchouc pur et sans raccord.

muni d'une embouchure en laiton. Le tuyau d'aspiration est placé, à l'aide d'un bouchon de liège, de bois ou de métal, dans un trou percé dans la paroi de l'espace où l'on doit faire la prise de gaz, et est luté avec de l'argile, ou bien le tuyau est introduit et fixé dans le courant de gaz d'une autre manière qui dépend des circonstances. On vérifie l'étanchéité de la conduite en fermant avec les doigts ou avec une pince à vis le tuyau de conduite en caoutchouc immédiatement contre le tuyau d'aspiration, tandis qu'on ouvre le robinet *h* et celui du caoutchouc-siphon. Si l'écoulement d'eau du flacon d'aspiration cesse rapidement, la conduite est étanche. Pour chasser l'air des tuyaux de conduite, on aspire du gaz jusqu'à la demi-capacité, on ferme *H*, on élève le vase qui reçoit l'eau coulant du flacon, on place bas ce récipient et l'on ouvre le robinet *i*. De la sorte, le gaz est chassé du flacon qui se remplit de nouveau d'eau. On ferme *i*, on remet dans leur position primitive le récipient et le vase recevant l'eau écoulée, on ouvre *H* et, à l'aide de la pince à vis dont est muni le caoutchouc-siphon, on règle l'écoulement de l'eau de façon à ce que le remplissage demande, suivant les cas, de 1 heure à 4 heures. Lorsque le remplissage est terminé, on ferme *H* et le robinet du caoutchouc-siphon.

En remplissant le flacon d'eau, on doit veiller à ce que l'huile ne monte pas jusqu'au caoutchouc, qui peut être endommagé.

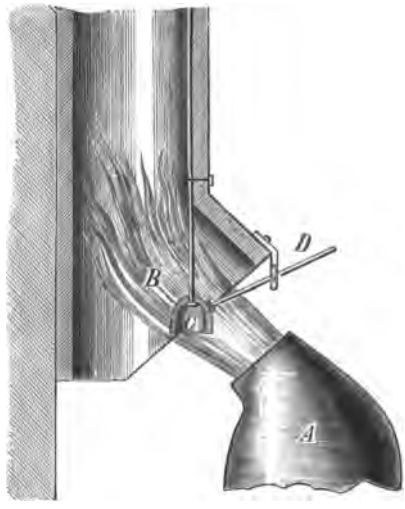
La prise d'échantillons de gaz des convertisseurs Bessemer présente des difficultés : grande quantité de substances solides qu'ils entraînent, grande chaleur et, enfin, brièveté des différentes périodes du procédé Bessemer, qui nécessite des prises d'échantillons rapides. Pour ces motifs, on doit se servir d'un aspirateur agissant très fortement et de tubes d'aspiration en fer, très longs, qui doivent être préservés par un enduit d'argile, plus ou moins efficace contre l'action de la flamme du Bessemer. Enfin on doit veiller à ce que les tuyaux d'aspiration, dans le cas d'une obstruction, puissent être changés facilement et rapidement.

J. Hollway se sert, dans ce but, du dispositif de la *fig.* 64. *A* est le convertisseur, *B* la prise de gaz, *C* une cloche en argile suspendue à une tige de fer et de laquelle part un tuyau d'aspiration en fer *D*. Ce dernier est enduit d'argile et se fixe à un puissant aspirateur. Ce dispositif s'est montré tout à fait pratique.

Pour déterminer les parties solides entraînées, l'ammoniaque,

le cyanogène, etc., il semble désirable d'aspirer de grandes quantités de gaz et pour cela on peut employer l'appareil construit par W. Schmiedhammer et dont la *fig.* 65 donne deux coupes. A l'aide du tube *a*, qui arrive jusqu'au fond, le flacon aspirateur *A* est rempli d'eau provenant du vase *B* qui est muni du tube d'écoulement *c* pour obtenir un niveau constant. L'air contenu dans *A* s'échappe par les tuyaux *b*, *d* et *e* et par les deux flacons *C* et *D*.

Fig. 64.

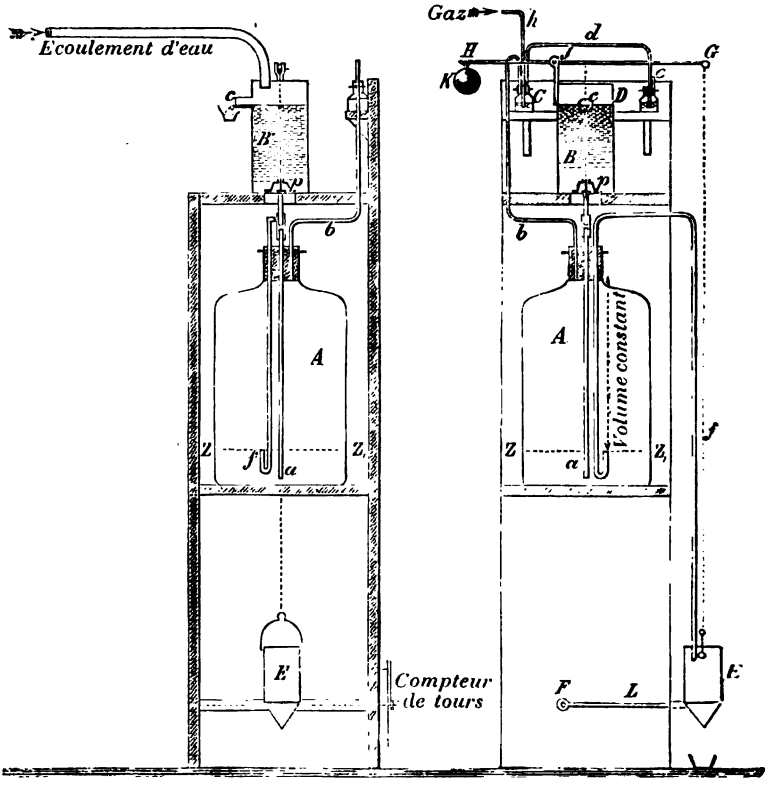


Lorsque *A* est complètement rempli, l'eau commence à couler par *f* dans l'entonnoir *E*. Ce dernier est fixé au levier *L* qui peut tourner autour de *F* et en même temps fixé par un fil métallique à un des bras du levier *GH* qui peut tourner autour de *J*. Le poids *K* sert à contrebalancer les deux leviers et l'entonnoir vide *E*. Lorsqu'il s'est rassemblé en *E* une quantité d'eau suffisante, elle entraîne le levier *L* et le bras de levier *GJ*.

Mais alors se ferme la soupape *p* fixée à ce dernier bras de levier, ce qui arrête le courant d'eau de *B* vers *A*. Alors *A* agit comme aspirateur et par *h* et *C* il entre du gaz dans le flacon d'aspiration. Lorsque le niveau de l'eau dans le flacon est descendu jusqu'à *ZZ*, l'écoulement cesse, *E* se vide et *L* et *GJ* sont levés par le contrepoids *K*. Mais alors la soupape *p* s'ouvre à son tour, il

coule de nouveau de l'eau de *B* dans le flacon *A* et cette eau en chasse le gaz par le même chemin que précédemment l'air, et le

Fig. 65.



jeu se répète ainsi à volonté. Comme au bras de levier *L* est adapté un compteur (pour 10 000 levées) et que l'espace du gaz dans le flacon *A* est connu, on peut facilement obtenir le volume de gaz aspiré.

B. — Détermination des corps solides et fluides entraînés par le courant de gaz.

Les corps solides entraînés dont il peut être question ici sont de la poussière fine et de la suie. On les détermine en faisant passer une grande quantité de gaz, mesuré le plus commodément au

moyen de l'appareil dessiné *fig.* 65, à travers une couche de $0^m,10$ à $0^m,20$ de long de coton de verre, qui agit comme filtre. Le coton de verre, avec le tube qui le contient, est d'abord séché et pesé, puis, après l'aspiration du gaz, de nouveau séché à 100° C. au bain de sable et pesé; la différence de poids correspond aux parties solides entraînées par le gaz.

Si l'on doit spécialement déterminer la quantité de suie, il est bon de la brûler ensuite dans un courant d'oxygène et de peser directement CO^2 produit.

Le dosage direct de l'eau n'est pas à recommander. On obtient bien plus exactement la teneur en eau des gaz par le calcul, comme on l'exposera plus loin en détail.

Il peut se faire encore que, pour des gaz de générateurs, on doive déterminer la teneur en goudron. Cela se fait par la méthode donnée par le Dr F. Tieftrunk de Berlin (1). Le gaz traverse d'abord un vase laveur cylindrique qui est fermé hermétiquement à l'aide d'une monture en laiton et d'un couvercle usé sur cette monture. Il entre dans cet appareil par un tube allant jusqu'au fond. Sur ce tube sont placées des cloches en laiton aplaties, munies de rangées de trous de $1^{mm},5$ de diamètre. La distance entre les différents trous et entre les rangées de trous ne doit pas être au-dessous de 5^{mm}. Le vase laveur est rempli à moitié d'alcool à 30° à 35° (25 à 29 pour 100 en poids). A l'appareil laveur est fixé un tube en V rempli de ouate. On doit connaître le poids à l'état sec de l'appareil qui vient d'être décrit. L'alcool retient presque tout le goudron entraîné tandis que des traces à peine des autres parties constitutives du gaz demeurent retenues. Dans la plupart des cas, la ouate, derrière l'appareil laveur, n'est pas du tout colorée, mais si elle prend une couleur brûnâtre, ce qui n'arrive que pour des gaz contenant beaucoup de goudron, on extrait ce goudron par le sulfure de carbone, qu'on laisse ensuite évaporer à la température ordinaire dans une capsule pesée. Le poids du résidu est augmenté d'un tiers pour tenir compte des parties du goudron facilement volatiles qui se sont évaporées avec le sulfure de carbone. Du reste, il y a rarement dans la ouate plus

(1) Cl. Winkler, *Introduction à l'examen chimique des gaz de l'industrie*, t. II, p. 51 et suiv.

de 0,5 pour 100 de la quantité totale de goudron, ce qui rend les erreurs insignifiantes. On démonte l'appareil, on réunit à l'alcool du flacon laveur le goudron adhérent aux cloches en laiton en les seringuant avec de l'alcool à 35° ; puis on laisse reposer le tout pendant 12 heures. On filtre à travers un filtre sec pesé, on le sèche pendant 12 heures à l'étuve et l'on pèse. Enfin, pour avoir encore le poids des particules de goudron qui, malgré le lavage, restent adhérentes aux cloches et aux vases en verre, on monte de nouveau l'appareil (sans le remplir d'alcool) et on le sèche en aspirant à travers 100^{lit} d'air sec. L'augmentation de poids du vase laveur correspond aux particules de goudron adhérentes. Pour peser l'appareil, on se sert d'une balance qui, chargée de 1^{kg}, est encore au moins sensible à $0^{gr},01$.

La manière la plus commode de déterminer l'ammoniaque est d'aspirer une grande quantité de gaz à travers un flacon laveur qui contient de l'acide sulfurique très étendu et d'une teneur connue. Cet acide est traité par un peu de solution d'acide rosolique et ou bien on continue l'aspiration du gaz jusqu'à ce que la couleur du liquide laveur passe au rouge, ou bien le reste d'acide sulfurique demeuré libre est mesuré avec une liqueur titrée d'alcali (ou d'ammoniaque). Dans le calcul, on ne doit pas oublier que l'acide sulfurique est un acide bibasique, que, par conséquent, une molécule de cet acide correspond à deux molécules d'ammoniaque.

Le cyanogène est dosé d'une façon analogue, en lavant le gaz avec une lessive de potasse, précipitant par la solution d'argent, acidulant d'acide azotique étendu et retitrant le reste d'argent, d'après Volhard (*voir* p. 108). Si, au moment de l'acidulation, on remarque une odeur piquante, qui provient de la présence de l'acide cyanique, c'est que le cyanogène était dans le gaz à l'état non combiné, car l'absorption du cyanogène libre a lieu d'après l'équation

$$2AzC + 2KOH = KCAz + CAzOK + H^2O$$

et celle du cyanogène combiné (acide cyanhydrique), d'après l'équation

$$HCAz + KOH = KCAz + H^2O.$$

En conséquence, la quantité de cyanogène trouvée par le titrage doit être doublée, quand ce cyanogène existait à l'état libre.

C. — Appareils pour l'analyse des gaz.

Dans ce qui suit, nous décrirons en détail les appareils à analyser les gaz les plus usités et leur manœuvre.

Appareil pour l'analyse des gaz de J. E. Stead (1).

En principe, il est analogue à celui qui a été donné par le Dr Frankland, mais il en diffère cependant par plusieurs parties importantes.

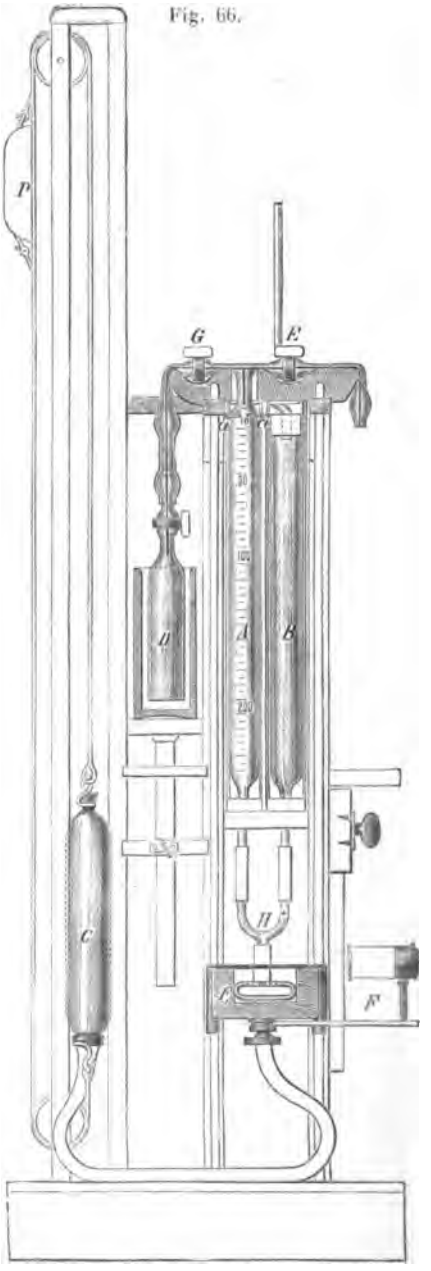
L'appareil (*fig.* 66) est composé de la façon suivante :

Un tube à mesurer en verre *A* d'environ $0^m,015$ de diamètre, porte, gravée en dehors, une échelle millimétrique (environ $0^m,270$). Ce tube est étiré à la partie supérieure et à la partie inférieure. A la partie supérieure est fixé un tube étroit horizontal qui, de chaque côté du mesureur, porte un robinet (*G* et *E*). Une des extrémités de ce tube étroit se termine librement et sert à l'introduction des gaz dans l'appareil; l'autre extrémité est reliée à la cloche à absorption *D*. A la partie supérieure du mesureur sont fixés, dans le verre même, deux fils de platine *a*, entre lesquels on peut faire passer les étincelles électriques, de sorte que le tube à mesurer sert en même temps d'eudiomètre. La partie inférieure étirée du mesureur est reliée, par des caoutchoucs et par *H*, à l'extrémité également étirée d'un second tube en verre *B* du même calibre que *A*, qui, coupé à sa partie supérieure, est fixé, comme ce dernier, dans un cadre en bois. En haut, ce tube B porte un bouchon en caoutchouc traversé par un long tube en verre. Pour maintenir la température constante, les deux récipients *A* et *B* sont entourés d'un large manchon en verre fermé en bas, qui, lorsqu'on emploie l'appareil, est rempli d'eau, ou à travers lequel on fait passer de l'eau.

Le tube en U, *H*, porte un ajutage dirigé vers le bas, qui, à l'aide d'un tampon en caoutchouc, est relié avec le fond d'un réservoir à mercure *C* en forme de flacon. Ce réservoir peut être levé ou abaissé entre deux guides verticaux. Pour faciliter ce mouvement,

(1) *Journal of the Iron and Steel Institut*, 1880, t. I, p. 68. — *Œsterreichische Zeitschrift*, 1881, p. 66.

Fig. 66.



il est équilibré par un fil passant sur une poulie, à l'une des extré-

mités duquel se trouve le réservoir, tandis que l'autre extrémité porte un poids en plomb P. Lorsqu'on lève le réservoir à mercure, le tube à mesurer et le second tube ouvert en haut se remplissent de mercure, et lorsqu'on lève le réservoir assez haut pour que le mercure soit à la même hauteur dans A et B, le gaz dans le tube à mesurer se trouve au-dessous de la pression atmosphérique, ce qui supprime une correction du volume de gaz relativement à la pression, si l'état barométrique ne s'est pas sensiblement modifié pendant l'analyse. L'installation du réservoir à mercure dans cet appareil offre en outre l'avantage que l'on n'a besoin que d'une petite quantité de mercure. L'appareil devient plus léger, par conséquent plus transportable et aussi meilleur marché. Pour faciliter une lecture exacte, le cadre qui supporte A et B porte un cathétomètre F avec niveau F_1.

Le tube à absorption dont l'extrémité supérieure étirée est fermée par un robinet, plonge, par son extrémité inférieure ouverte, dans un vase rempli d'une lessive de potasse concentrée.

L'arrivée des gaz peut avoir lieu à la manière ordinaire, ou bien on se sert d'un petit appareil particulier. Il consiste en un flacon de verre à large col qui est fermé par un bouchon en caoutchouc à deux trous. Dans le plus large de ces trous passe une pipette qui est, pour la plus grande partie, dans l'intérieur du flacon. A la partie supérieure de cette pipette est fixé, aussi hermétiquement que possible, un tube en caoutchouc qui peut être ouvert ou fermé à l'aide d'une forte pince à vis. Le flacon est rempli de mercure. Pour se servir de l'appareil, on aspire le mercure du flacon dans la pipette, jusqu'à ce qu'il atteigne la hauteur de la pince, que l'on ferme alors, tandis qu'on met la partie libre du tube de caoutchouc en communication avec le tube à gaz venant du haut fourneau. Si l'on ouvre à ce moment la pince, le mercure redescend dans le flacon et le gaz est absorbé dans la pipette, après quoi on ferme de nouveau la pince.

Le réservoir à mercure de l'appareil à gaz est levé au-dessus du tube horizontal et l'on ouvre le robinet de ce dernier qui débouche à l'air libre, ce qui fait couler le mercure jusqu'à l'extrémité ouverte du tuyau. Après qu'on a rempli de mercure jusqu'au bout l'extrémité libre du tube en caoutchouc de la pipette à gaz et qu'on a chassé les bulles d'air qui pourraient être retenues en pressant

doucement ce tube en caoutchouc, on le relie au tube horizontal. Si maintenant on ouvre la pince à vis de la pipette et qu'on abaisse le réservoir à mercure, le gaz s'écoule dans le tube à mesurer.

Lorsqu'une quantité suffisante (environ $0^m,150$) y est entrée, on ferme la pince à vis et le robinet du tube horizontal. On amène le mercure à la même hauteur dans les deux tubes communiquant par le bas et on lit le volume du gaz. En élevant le réservoir et en ouvrant le robinet de la seconde branche du tube horizontal, on transporte le gaz dans le tube à absorption dans lequel, au bout de 2 à 3 minutes, l'acide carbonique est complètement absorbé par la lessive de potasse.

En abaissant le réservoir on ramène le gaz dans la cloche *A*, on ferme le tube horizontal et l'on mesure exactement le volume de gaz comme précédemment. On ajoute de l'oxygène au gaz contenu dans *A*, on fait passer l'étincelle électrique entre les deux fils de platine, on laisse refroidir les cloches et l'on mesure de nouveau. Enfin l'on amène de nouveau le gaz dans le tube à absorption, puis on le ramène dans *A* et on le mesure.

Si les gaz sont complètement saturés de vapeur d'eau, comme c'est d'ordinaire le cas, il y a à faire une correction pour sa densité. Le volume *A* est déterminé par un jaugeage au mercure et, une fois pour toutes, on établit une Table indiquant à quel véritable volume de gaz (volume corrigé) correspond la hauteur de mercure (volume apparent) lue à l'échelle millimétrique.

Le calcul de l'analyse est très simple :

Soient : a le volume corrigé du gaz employé,

b » » » après la première absorption d'acide carbonique,

c la diminution du volume b après l'explosion avec l'oxygène,

d le volume de l'acide carbonique produit par l'explosion,

on trouve pour le volume de l'acide carbonique : $a - b$,

» de l'oxyde de carbone : d,

» de l'hydrogène : $\frac{1}{2}\left(c - \frac{1}{2}d\right)$,

» de l'azote : $a - (CO^2 + CO + H)$,

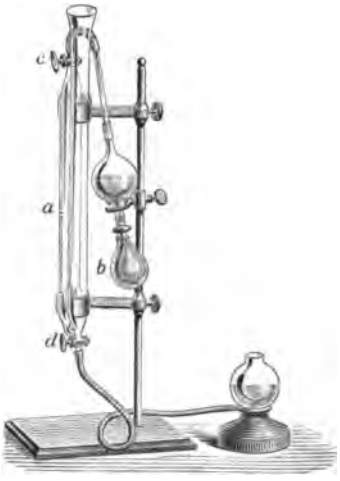
en ne tenant pas compte des quantités d'ordinaire très petites de CH^4.

Avec quelques améliorations fort simples, l'appareil peut être employé pour toutes les analyses de gaz scientifiques. En faisant les corrections de changement de pression et de température, l'appareil donne des résultats très satisfaisants; cependant il est incommode à cause de l'emploi du mercure comme liquide et de la nécessité d'avoir une certaine provision d'oxygène.

Appareil de F. Schellhammer pour l'analyse des gaz (1).

Par sa construction, cet appareil se rapproche beaucoup du pré-

Fig. 67.



cédent. L'appareil *fig.* 67 consiste en une burette à gaz et trois vases à absorption.

La burette à gaz consiste essentiellement en une cloche à mesurer les gaz *a* et un tube d'aspiration *b*; *a* est partagé en millimètres cubes et *b* en millimètres linéaires. Les deux tubes communiquent librement entre eux; *a* porte un robinet en haut et *b* en porte un en bas (*c* et *d*). Pour exécuter l'analyse d'un gaz, on remplit complètement toute la burette d'eau acidulée en fermant le robinet

(1) *Œsterreichische Zeitschrift für Berg- und Hütten-Wesen,* 1882, p. 214.

d et ouvrant *a*, puis, à l'aide d'un petit fragment de tuyau en caoutchouc, on fixe, par le robinet *c*, la burette à gaz avec le tube qui amène les gaz et l'on aspire le gaz dans la burette en faisant lentement couler goutte à goutte l'eau de l'intérieur à l'aide du robinet *d*. Alors, quand on ferme le robinet *d*, la division en millimètres du tube d'aspiration donne directement en millimètres de colonne d'eau la pression ou la dépression qui existe dans le réservoir à gaz. Lorsque la burette est remplie de gaz, on ferme *c* et *d*, on place dans le bout de tuyau en caoutchouc un récipient effilé en pointe (ce récipient est ouvert en bas), on amène l'eau au même niveau dans *a* et dans *b*, on lit le volume du gaz, on remplit *b* avec de l'eau et l'on procède à l'absorption de l'acide carbonique.

Les trois vases à absorber pour l'acide carbonique (contenu : lessive d'alcali caustique), l'oxyde de carbone (contenu : solution de chlorure de cuivre dans l'ammoniaque ou l'acide chlorhydrique) et l'oxygène (contenu : pyrogallate de potasse) sont entièrement semblables l'un à l'autre. Ils consistent en un tube à boule avec ballon de caoutchouc et robinet en verre auquel s'adapte un petit bout de tube de caoutchouc avec un petit tube de verre.

Le remplissage de ces vases avec le liquide à absorber se fait de telle manière que le liquide remplisse environ la moitié de la boule de verre lorsque le robinet est ouvert et que le ballon pend librement et, par contre, remplisse complètement tout le vase lorsqu'on presse le ballon.

Alors, en ouvrant le robinet, on presse jusqu'à ce que le liquide à absorber sorte à la pointe et l'on ferme le robinet. Tout le vase est rempli de liquide.

On ouvre le robinet, on injecte par le petit tube de verre quelques gouttes du liquide absorbant, de la manière décrite plus haut, dans le petit verre contenu dans la burette à gaz, on ferme de nouveau le robinet, on enlève lentement le petit verre de la burette en verre, ce qui fait que le petit morceau de tube est complètement rempli de liquide passant par le robinet *c*. Si maintenant on enfonce, jusqu'à la burette à gaz, la pointe du vase à absorber, dans le petit morceau de tube, il n'y a plus de réservoir à air entre le liquide réactif et le gaz à analyser. Si maintenant on ouvre *c* et ensuite lentement le robinet du vase à absorption, le gaz s'élève

dans le vase, le tube *b* ne devant jamais se trouver sans eau.

Alors, en ajoutant de l'eau, on chasse complètement le gaz dans le vase à absorption, jusqu'à ce que l'eau remplissant la burette arrive au robinet *c*. En faisant osciller le gaz à travers le tube à mesurer *a* et le vase à absorber (ce que l'on obtient en comprimant et laissant dilater alternativement le ballon de caoutchouc), l'absorption est terminée. Après avoir pressé le gaz pour le faire monter, avoir fermé *c* et mis le liquide au même niveau en *a* et en *b*, on lit.

On opère ensuite d'une manière tout à fait analogue l'absorption de O, puis celle de CO.

On peut doser l'hydrogène et le gaz des mines en fixant au robinet *c* un petit tube de verre vert rempli d'oxyde de cuivre. C'est à ce petit tube qu'est fixé l'appareil à absorber l'oxygène. On chasse l'oxygène apporté par l'air atmosphérique contenu dans le petit tube. Alors, à la place du vase à absorber l'oxygène, on place un vase exactement semblable rempli d'eau acidulée, on chauffe au rouge le petit tube en verre vert rempli d'oxyde de cuivre et l'on oxyde l'hydrogène et le méthane en pompant alternativement dans les deux sens le gaz à travers la couche incandescente de CuO. On détermine la perte de volume, puis on absorbe l'acide carbonique formé et ensuite on calcule H et CH^4 d'après la méthode indiquée pour l'appareil à analyser les gaz de Bunte.

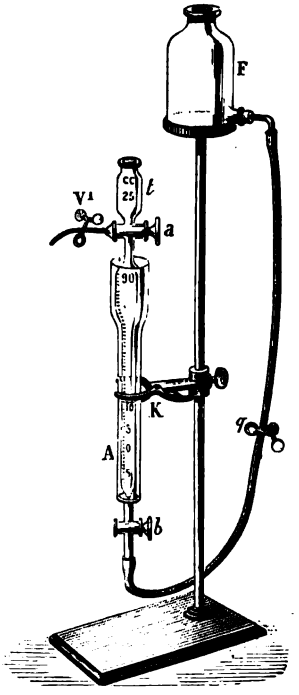
Cet instrument présente les mêmes inconvénients que tous les autres dans lesquels le gaz est immédiatement en contact avec l'eau ; les espaces morts y sont habilement évités et sa manœuvre n'est pas beaucoup plus difficile que celle de l'appareil de Bunte, mais certainement plus compliquée et plus incommode que celle de l'appareil de Schwackhœfer.

La combustion par l'oxyde de cuivre est un grave inconvénient car elle exige une grande attention pour éviter que le tube incandescent ne soit mouillé et, par suite, n'éclate.

Burette à gaz de Bunte (1).

Cette burette est représentée *fig.* 68. Pour la remplir de gaz, on tourne le robinet à trois voies *a* (*voyez* aussi *fig.* 69) pour établir la

Fig. 68.

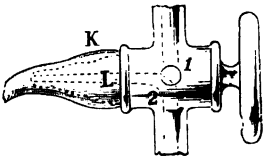


communication entre la burette *A* et l'appendice en forme d'entonnoir *t*, et en ouvrant les robinets *b* et *q*, on fait couler de l'eau du flacon *F* jusqu'à ce qu'elle arrive au-dessus du trou du robinet *a*; alors on ferme *q*, on descend le flacon *F* et l'on tourne le robinet *a* de telle façon que l'espace à mesurer de la burette *A* communique avec la voie axiale de ce robinet. Alors, à l'aide d'un tube en caout-

(1) Cl. Winkler, *Introduction à l'étude chimique des gaz de l'industrie* (*Journal de l'éclairage au gaz et de l'inspection des eaux*, 1877, p. 447, et 1878, p. 263); — *Journal polytechnique* de Dingler, t. CCXXVII, p. 167, et t. CCXXVIII, p. 529; — *Journal de l'industrie céramique*, 1878, nos 25 et 26; — *Journal autrichien pour les Mines et la Métallurgie*, 1882.

chouc engagé sur le boisseau du robinet à trois voies, on met la burette en communication avec la source de gaz ou le réservoir à gaz et, en ouvrant le robinet *q*, on aspire dans la burette. Pour chasser l'air existant au commencement, on fait bien de mettre la burette *A* en communication avec *t* en tournant *a*, puis de chasser le gaz aspiré en soulevant le flacon *F*. Lorsqu'on a répété une ou deux fois cette opération, la burette ne contient plus d'air. Si le gaz est sous pression, on en laisse une partie s'échapper à travers l'eau de la chambre supérieure en forme d'entonnoir, en tournant

Fig. 69.



convenablement le robinet à trois voies, de façon à chasser complètement l'air qui se trouve dans la conduite.

Pour mesurer la quantité de gaz enfermée, on remplit avec de l'eau jusqu'au trait la chambre à entonnoir *t*, on ferme le robinet *q* et l'on tourne *a* de telle façon que *A* et *t* soient en communication. Alors, en levant le flacon *F* et en ouvrant *q*, on fait entrer assez d'eau dans la burette pour qu'elle atteigne le zéro de la graduation, l'entonnoir devant rester rempli jusqu'au trait.

Tandis que Bunte ferme la pointe du robinet à trois voies avec un caoutchouc et de petites baguettes de verre, l'auteur emploie un caoutchouc avec la pince V_1, puis il sépare la colonne de gaz en tournant *b* et *a* de 90°.

L'échantillon de gaz employé à l'analyse est donc de 100^{cc} à la pression indiquée par la hauteur de la colonne d'eau dans l'entonnoir et par la pression atmosphérique régnante.

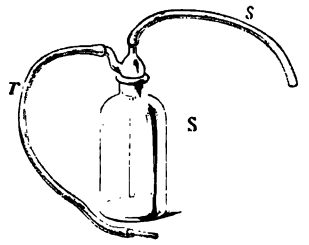
Pour introduire des substances absorbantes dans la burette, Bunte enlève l'eau du tube à mesurer, en reliant le tuyau en caoutchouc *s* du flacon *S* (*fig.* 70) avec la pointe de la burette, en ouvrant le robinet *b* et aspirant à l'embouchure du tuyau *r*. Lorsque l'eau a disparu sauf un petit résidu, il ferme *b* et enlève le flacon aspirateur.

Les liquides absorbants sont placés dans une capsule de porce-

laine, la pointe de la burette est enfoncée sous le niveau du liquide et, par l'ouverture du robinet *b*, le corps absorbant est aspiré.

Après fermeture du robinet *b*, on saisit la burette par l'entonnoir, en fermant son ouverture avec le pouce et on l'agite dans le sens de sa longueur. Après quelque temps, la pointe de la burette est encore une fois enfoncée dans le liquide absorbant et *b* ouvert. Si ce liquide continue à monter, on ferme le robinet *b* et l'on secoue de nouveau, jusqu'à ce qu'à la fin, après avoir répété plu-

Fig. 70.



sieurs fois cette manipulation, le niveau du liquide reste constant.

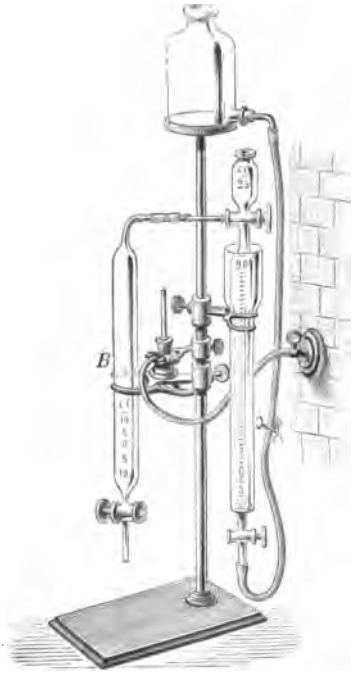
Après la fin de la réaction, le tube à mesurer est mis, en tournant *a*, en communication avec l'entonnoir, ce qui fait que de l'eau coule du dernier dans le premier jusqu'à la marque. La lecture du niveau du liquide dans le tube à mesurer donne de suite en pour 100 le volume de la partie absorbée du gaz.

Comme, lorsqu'on aspire le liquide avec le flacon aspirateur *S*, il monte facilement des bulles d'air dans la burette, l'auteur emploie un procédé un peu différent par lequel, en outre, l'absorption est activée et l'on évite la fermeture incommode de l'entonnoir, lorsqu'il s'agit de remuer. En ouvrant la pince V_1 l'eau s'écoule, après quoi on ferme de nouveau et l'on remplit l'entonnoir avec le liquide absorbant, que l'on amène dans la burette en ouvrant les robinets *a* et *b*. Après fermeture de *a* et *b* et écoulement du reste de liquide dans l'entonnoir, on secoue la burette en la prenant par la pointe inférieure et par l'entonnoir pour éviter l'échauffement du tube à mesurer. Les robinets en verre dans ces opérations peuvent facilement sauter hors de leur boisseau, ce qui est évité par le caoutchouc placé solidement sur l'extrémité saillante (*fig.* 69 et *K* dans la *fig.* 44 de la p. 73).

Lorsqu'on a fini d'agiter, on remplit de nouveau l'entonnoir de liquide absorbant et l'on ouvre *a*. Si du liquide s'écoule, on recommence l'opération jusqu'à ce que le niveau du liquide reste constant dans l'entonnoir et dans le tube à mesurer.

L'ordre dans lequel on fait les absorptions pour les analyses

Fig. 71.



de gaz de gueulard, de générateur et de fumée est le suivant :

CO^2 est absorbé par de la lessive de potasse à environ 15 pour 100,
O » » une solution de pyrogallate alcalin,
CO » » » ammoniacale ou chlorhydrique de chlorure de cuivre.

Pour doser l'hydrogène et l'hydrogène carboné (à l'occasion aussi l'oxyde de carbone), on fait entrer de l'air en ouvrant *a* et *b* et en abaissant le flacon *F*, on mesure le volume d'air entré, on réunit la pointe du robinet *a* avec un petit tube à combustion

contenant un fil de palladium et l'on réunit l'autre extrémité de ce dernier tube avec le tube *B* (*fig.* 71), qui est rempli d'eau jusqu'à son rétrécissement supérieur. On pompe l'air vers *B*, puis en sens inverse, après que le fil de palladium a été porté au rouge (1), opération pendant laquelle on doit faire attention à ce qu'il n'arrive pas d'eau dans le tube à combustion. Alors on lit le volume du gaz, on absorbe l'un après l'autre l'acide carbonique produit et l'excès d'oxygène (s'il n'y en avait pas, il faudrait encore faire entrer de l'air et brûler), et par là on calcule les éléments constitutifs cherchés.

Cet appareil à analyse des gaz est, il est vrai, très commode comme manipulation, mais il exige une grande quantité de liquides absorbants qui ne sont que très incomplètement utilisés ; les corrections pour les changements de pression et de température sont difficiles à faire et, ce qui est le plus désagréable, de petites élévations de température font facilement échapper des bulles de gaz à travers le tube à entonnoir. Pour la conduite de la combustion, il n'y a qu'à répéter ce qui a été dit pour l'appareil de Schellhammer.

Le dosage de l'oxyde de carbone au moyen de l'absorption par le chlorure de cuivre exige certaines précautions pour obtenir des résultats sûrs. L'avantage de la burette à gaz de Bunte est la possibilité d'éviter d'une manière facile et sûre les erreurs dans le dosage de l'oxyde de carbone. Nous allons énumérer ces causes d'erreur et la manière de les éviter.

Les erreurs qui peuvent se présenter dans cette méthode de doser ont les causes suivantes :

1° Le chlorure de cuivre n'absorbe pas seulement l'oxyde de carbone, mais encore d'autres gaz. En particulier, dissous dans l'acide chlorhydrique, il absorbe rapidement oxygène, oxyde de carbone, acétylène (C^2H^2), allylène (C^3H^4) [Berthelot]; dissous dans l'ammoniaque, il absorbe aussi les hydrogènes carbonés de la série C^nH^{2n}.

2° Si, par l'agitation, une partie du dissolvant (HCl ou AzH^3) se vaporise, il augmente la tension du reste de gaz.

3° Comme Lamm (2) l'a montré le premier, l'absorption de l'oxyde de

---

(1) Lorsque le fil de palladium est porté au moins au rouge cerise, on réussit complètement la combustion de l'hydrogène, du méthane, de C^2H^4 et de C^2H^2 (voir *Journal polytechnique* de Dingler, t. CCXXVII, p. 262).

(2) *Sur l'analyse des gaz s'échappant de hauts fourneaux suédois* (*Jern Kontorets Annaler*, t. XXXV). — *Annales de Leoben*, 1884, p. 49.

carbone n'est pas complète, mais elle dépend de la pression partielle du gaz CO.

4° D'après Hempel, le gaz éthylène est aussi absorbé par la solution de chlorure de cuivre.

Pour éviter ces causes d'erreur, voici comment il faut opérer :

1° Pour empêcher l'absorption de l'oxygène par le chlorure de cuivre, on l'enlève à l'avance par l'acide pyrogallique; il en est autrement pour l'absorption des hydrogènes carbonés qui ne peut facilement s'éviter d'aucune manière, mais qui, dans la plupart des cas, n'a qu'une influence tout à fait minime sur l'analyse des gaz.

2° Pour éviter l'augmentation du volume de gaz par les vapeurs de HCl et de AzH^3, Bunte a déjà proposé de rincer la burette après l'absorption du gaz CO en faisant couler de l'eau dans l'appendice à entonnoir et ouvrant les robinets et de ne mesurer le reste du gaz qu'après avoir complètement chassé la solution de chlorure de cuivre. En mesurant le volume du gaz avant et après le lavage de la burette, l'auteur s'est assuré que (pour une solution ammoniacale de Cu^2Cl^2) la quantité de gaz ammoniac qui devenait libre n'est pas tout à fait insignifiante. La lecture a donné :

Avant le lavage de la burette.	Après le lavage de la burette.
cc	cc
18,6	18,4
21,75	21,4
17,0	16,75
12,7	11,99

Il y a à peine une différence lorsqu'on emploie la solution chlorhydrique (volumes égaux d'HCl concentré et d'eau).

3° Pour obvier à l'absorption incomplète du gaz CO, après la première lecture du volume de gaz, on introduit dans la burette une nouvelle solution de chlorure de cuivre, on fait absorber une seconde fois et l'on continue de la sorte jusqu'à ce que deux lectures consécutives donnent les mêmes chiffres. On obtient ainsi (par l'emploi d'une solution ammoniacale) les chiffres suivants :

VOLUME PRIMITIF.	LECTURES après l'absorption		LECTURES APRÈS LES			
			1re	2e	3e	4e
	de CO^2.	de O.	absorptions par la solution de Cu^2Cl^2.			
100	7,45	7,45	20,25	23,10	24,20	24,20
100	6,13	6,13	15,30	17,25	18,10	18,10
100	12,23	12,23	17,00	18,33	18,33	—
100	7,70	8,60	28,50	34,60	35,20	35,28
100	9,70	9,70	18,45	20,10	21,50	21,50

4° On évite difficilement l'absorption de l'éthylène (et des autres hydrogènes carbonés), mais, dans la plupart des cas, elle ne présente pas une influence appréciable. On arrive plus simplement au but en absorbant au préalable C^2H^4 comme cela est indiqué plus loin.

Le calcul de l'acide carbonique, de l'oxygène et de l'oxyde de carbone, d'après les lectures successives, est si simple qu'il est à peine nécessaire d'ajouter quelque chose de spécial à ce sujet. Nous ne nous occuperons donc plus en détail que du calcul de l'hydrogène et des hydrogènes carbonés. De tous les hydrocarbures qui se produisent dans la distillation sèche ou la combustion incomplète des charbons, l'hydrogène méthylé (méthane, CH^4) et l'éthylène (C^2H^4) se trouvent particulièrement en grandes quantités, et parmi eux cependant l'éthylène est absorbé (1) par la solution de chlorure de cuivre et ne mérite l'attention que parmi les produits de la distillation sèche (gaz d'éclairage) (déjà avec une très faible teneur en éthylène les gaz brûlent avec une flamme vivement éclairante). Nous n'avons donc à nous occuper ici que de l'hydrogène et du gaz des mines.

Soit 100 le volume de l'échantillon de gaz employé à l'analyse. Suivant que la burette est graduée de bas en haut ou de haut en bas (c'est-à-dire suivant qu'on lit le volume de gaz disparu ou le volume de gaz restant), on obtient diverses équations.

Soit la lecture, à la suite de l'absorption :

Avec la lessive de potasse,					dans la burette graduée à partir du	bas $= a$
»	»	»	»	»	»	haut $= a_1$
»	l'acide pyrogallique..		»	»	»	bas $= b$
»	»	»	»	»	»	haut $= b_1$
»	la solution de Cu^2Cl^2		»	»	»	bas $= c$
»	»	»	»	»	»	haut $= c_1$

On a

$$CO^2 = a = 100 - a_1,$$
$$O = b - a = a_1 - b_1,$$
$$CO = c - b = b_1 - c_1,$$

(1) Hempel, *Chemiker-Zeitung*, 1882, t. II, p. 747.

et le volume du reste de gaz privé d'acide carbonique, d'oxygène et d'oxyde de carbone (et aussi d'éthylène) est

$$v = 100 - c = c_1.$$

Si le volume de l'air introduit est L, il contient en moyenne 0,21 L volumes d'oxygène et 0,79 L volumes d'azote.

Le volume de gaz $100 - c$ ou c_1 contient encore l'azote, l'hydrogène et le gaz des mines. Après la combustion, il en résulte de l'azote, de l'eau et de l'acide carbonique (plus le reste d'oxygène de l'air introduit qui n'a pas servi à la production de CO^2 et H^2O).

L'eau se condense, disparaît par conséquent d'elle-même, l'acide carbonique est absorbé par la lessive de potasse et le restant d'oxygène superflu par l'acide pyrogallique. Il ne reste donc que de l'azote qui vient partie du gaz, partie de l'air introduit.

Le volume du gaz final, si l'on désigne par

d et d_1, la lecture après la combustion,
e et e_1, celle après l'absorption par la potasse caustique,
f et f_1, celle après l'absorption par l'acide pyrogallique,

est $100 - f$ ou f_1 et par conséquent, le volume de l'azote dans l'échantillon de gaz est

$$\mathrm{Az} = 100 - f - 0{,}79\,\mathrm{L} = f_1 - 0{,}79\,\mathrm{L}.$$

Il reste pour le méthane et l'hydrogène libre un volume de

$$v_1 = 100 - c\,\mathrm{Az} = c_1 - \mathrm{Az} = 0{,}79\,\mathrm{L} + f - c = 0{,}79\,\mathrm{L} + c_1 - f_1.$$

Par la combustion n volumes d'hydrogène et m volumes de gaz des mines produisent $n + 2m$ volumes d'eau et m volumes d'acide carbonique.

Par conséquent le volume du gaz des mines est de

$$\mathrm{CH^4} = e - d = d_1 - e_1.$$

Le volume de l'hydrogène est donné par la formule

$$\mathrm{H} = v_1 - \mathrm{CH^4} = v_1 - e + d = v_1 - d_1 + e_1.$$

Si, à l'aide de l'appareil industriel pour l'analyse des gaz usité généralement sur le continent (et c'est particulièrement important pour l'étude des gaz des générateurs et des gaz de l'éclairage), on veut doser séparément l'oxyde de carbone et le gaz éthylène ainsi que les gaz carbonés qui peuvent éventuellement s'y trouver mélangés, on enlève d'abord l'acide carbonique et l'oxygène par la potasse et l'acide pyrogallique, on introduit ensuite dans la burette de l'acide sulfurique bi-hydraté $SO^4H^2 + H^2O$, qui absorbe en deux ou trois minutes le propylène et les carbures analogues, puis au bout de vingt-cinq minutes d'agitation l'acétylène constaté au préalable par le chlorure cuivreux ammoniacal. L'acide sulfurique bi-hydraté est remplacé par de l'acide nitrique fumant qui absorbe la vapeur de benzine qu'on caractérise sous forme de nitrobenzine en étendant d'eau l'acide qui a servi à l'absorption. Pour séparer l'éthylène, on introduit dans la burette une petite quantité de brome (1^{cc} à 2^{cc}), on agite, on fait entrer ensuite une dissolution de potasse pour absorber les vapeurs de brome et dissoudre l'excès de brome et l'on note la diminution de volume qui correspond à l'éthylène. On absorbe ensuite l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux acide ou bien on introduit de l'air et l'on procède à la combustion. Les quantités d'hydrogène, de méthane, d'oxyde de carbone et d'azote sont données par les formules suivantes :

Soient :

a, le volume de mélange gazeux ;
b, le volume d'acide carbonique produit par la combustion;
c, la diminution de volume totale, c'est-à-dire la différence entre les volumes réunis des gaz soumis à la combustion (mélange gazeux plus air) et le volume du résidu de la combustion après que l'acide carbonique a été enlevé par la potasse;
d, le volume restant après que l'on a fait agir le pyrogallate de potasse;
e, le volume d'air introduit pour opérer la combustion.

Si l'on représente par

x, l'hydrogène;
y, l'oxyde de carbone;
z, le méthane;
w, l'azote.

on a les équations eudiométriques suivantes :

$$x + y + z + w = a,$$
$$y + z = b,$$
$$\frac{3}{2}x + \frac{3}{2}y + 3z = c,$$
$$w = d - 0{,}79\,e,$$

d'où, en résolvant, on tire

$$x = a - b - d + 0{,}79\,e,$$
$$y = a + b - \frac{2}{3}c - d + 0{,}79\,e,$$
$$z = \frac{2}{3}c - a + d - 0{,}79\,e,$$
$$w = d - 0{,}79\,e.$$

Si l'on a d'abord constaté l'absence de l'acétylène, de la benzine, du propylène et de ses homologues, la marche de l'analyse est de beaucoup simplifiée. Il n'y a plus en effet, après avoir déterminé l'acide carbonique et l'oxygène, qu'à absorber l'éthylène par le brome ou par l'acide sulfurique fumant, avant de procéder à la combustion.

Appareil de Cl. Winkler pour l'analyse des gaz (1).

Cet appareil (*fig.* 72) consiste en un tube communiquant dont les deux branches *A* et *B* forment deux pièces séparées qui sont réunies à la courbure par un caoutchouc. Il est très commode d'employer un tube en T en caoutchouc et de fermer par une pince la branche se dirigeant vers le bas, car cela facilite singulièrement le nettoyage des tubes. Pour ne pas salir la table lorsqu'on travaille avec cet appareil, il est pratique de la placer sur la pièce en bois *C* à trois pieds et revêtue de plomb à l'intérieur; la surface concave descend légèrement vers l'ouverture

(1) *Journal für praktische Chemie,* Nouvelle suite, p. 203. — *Zeitschrift für analytische Chemie,* t. XII, p. 74 et 191. — Cl. Winkler, *Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase,* t. II, p. 132.

pratiquée en son milieu et dans laquelle est placé le tube en plomb *f*, qui sert à l'écoulement.

Fig. 72.

La branche *A* (le tube à mesurer) est divisée en volumes et peut se fermer, en haut et en bas, avec des robinets de verre faiblement

graissés. Le robinet inférieur est à deux voies; à ce robinet est fixé un tube en caoutchouc avec pince. La seconde branche *B* porte en bas un tuyau d'écoulement fermé par le robinet *c*. La partie supérieure de cette branche peut être fermée par un bouchon de caoutchouc dans le trou duquel se trouve le petit tube en verre *e* muni d'un long tube de caoutchouc ([1]).

Le remplissage de l'appareil se fait comme suit : à l'aide d'un aspirateur, on fait passer un courant de gaz pendant assez longtemps pour qu'on soit sûr que tout l'air a été chassé; on ferme d'abord le robinet *b*, puis *a*. Pour saturer le gaz de vapeur d'eau, on le fait passer, avant de remplir l'appareil, à travers un tube en verre rempli de coton humide, qui, en même temps retient toutes les parties solides entraînées. On évite l'excès de pression dans les tubes en ouvrant un instant puis refermant le robinet *a*. On remplit la branche *B* de liqueur absorbante et l'on expulse, à l'aide du robinet à deux voies *a*, les bulles d'air qui se forment. Puis, à l'aide du robinet *a*, on établit la communication entre *A* et *B* et l'absorption commence sous la pression de la colonne de liquide dans la branche *B*. Pour l'activer, le support est disposé de telle façon qu'on peut à volonté placer l'appareil horizontalement et verticalement. Avant qu'on ne change de position, le robinet *a* doit toujours être fermé. Chaque fois qu'on a placé l'appareil verticalement, on ouvre *a*, ce qui fait que, à la suite de l'absorption qui a eu lieu, du nouveau liquide de *B* passe dans le tube à mesurer. On continue jusqu'à ce qu'il ne monte plus de liquide dans le tube à mesurer : l'absorption est alors terminée. Alors on ouvre *a* et par *c* on fait écouler du liquide jusqu'à ce qu'il soit au même niveau dans les deux branches. Le volume du liquide entré dans le tube à mesurer est aussi le volume des parties de gaz absorbées. Le calcul des volumes pour 100 se fait d'après les exemples suivants :

Soient : 106,2 le contenu du tube à mesurer; 8,4 l'état de la colonne du liquide après l'absorption; le gaz examiné contient de l'élément absorbé

$$V = \frac{8,4 \times 100}{106,2} = 7,91^{\text{vol}} \text{ pour } 100.$$

([1]) Ad. F. Weinhold, *Journal polytechnique* de Dingler, t. CCXIX, p. 414.

Comme pour le dosage de chaque élément d'une prise de gaz, il faut employer une quantité de gaz distincte, on recommande (pour économiser le temps) d'employer autant d'appareils qu'on a d'éléments à absorber. On les réunit par des caoutchoucs et on les remplit tous à la fois en les faisant traverser par le gaz. Comme, dans ces circonstances, tous les appareils reçoivent le gaz à la même pression et à la même température, cela dispense de toute correction.

Si l'on a, par exemple, à étudier un gaz de gueulard (pour lequel il n'y a pas de dosage d'hydrogène ni de méthane, car la combustion et la détonation sont exclues), on a besoin, suivant que la teneur en eau doit être déterminée ou non, de trois ou de cinq appareils. Dans le premier, le gaz est recueilli sans être préalablement saturé de vapeur d'eau, et, dans les autres, le gaz n'est recueilli qu'après avoir passé par le coton humide.

On absorbe, dans le premier et le second, l'eau par l'acide sulfurique concentré; dans le troisième, l'acide carbonique par la lessive de potasse ; dans le quatrième, l'acide carbonique et l'oxygène par le pyrogallate de potasse; dans le cinquième, l'oxyde de carbone par la solution chlorhydrique de chlorure de cuivre. La différence entre le premier et le deuxième appareil correspond à la teneur en eau; la lecture dans le troisième, à la teneur en acide carbonique; la différence entre le troisième et le quatrième appareil, à la teneur en oxygène de gaz, etc.

Cl. Winkler emploie les liquides absorbants suivants :

1° Solution d'iode, pour l'acide sulfureux;

2° Solution de potasse caustique pour l'acide sulfureux, l'acide chlorhydrique, l'acide carbonique;

3° Acide pyrogallique dissous dans la potasse caustique, pour SO^2, CO^2, HCl et l'oxygène;

4° Acide sulfurique concentré, pour l'eau, l'ammoniaque, les acides nitreux ;

5° Acide sulfurique étendu, pour l'ammoniaque;

6° Le chlorure de cuivre dissous dans HCl, pour l'oxyde de carbone, le chlore;

7° Le sulfate d'oxydule de fer, pour l'oxyde d'azote, etc.

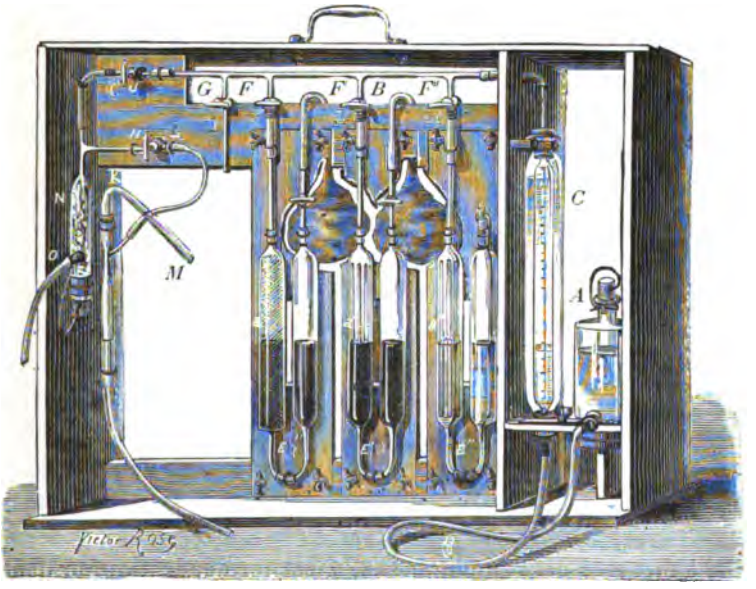
La nécessité d'employer de nombreux appareils et la difficulté de maintenir le liquide exactement à la même hauteur dans les

deux branches sont de graves inconvénients dans l'emploi de cet appareil.

Appareil d'Orsat.

Cet appareil est très répandu en Autriche et en Allemagne, aussi allons-nous en dire quelques mots. Le tube à mesurer *C*,

Fig. 73.



partagé en 100 parties en volume (*fig.* 73), est, pour éviter autant que possible les oscillations de température, enfermé dans un tube en verre plus large, rempli d'eau. Sa partie inférieure qui se rétrécit, est reliée par le tube en caoutchouc *D* assez long avec la tubulure inférieure du flacon *A* rempli d'eau, tandis que son extrémité supérieure également rétrécie, communique avec le tube en verre *B*, horizontal et capillaire. Ce dernier porte quatre branchements qui peuvent chacun être fermés par un robinet *G*, *F*, *F'* et *F''*. Les robinets *F*, *F'* et *F''* conduisent aux tubes en U *E*, *E'* et *E''*, qui servent à recevoir des liquides absorbants (chlorure de cuivre, acide pyrogallique, lessive de potasse). Dans les

branches a' et a'', pour augmenter les surfaces absorbantes, on a enfermé avant soudure des tubes en verre, tandis que la branche a, par la même raison et aussi pour maintenir saturée la solution de chlorure de cuivre, contient un faisceau de fils de cuivre. Comme E et E' renferment des liquides qui absorbent l'oxygène de l'air, leurs secondes extrémités sont munies de minces ballons de caoutchouc qui ne tiennent que peu d'air; E'', qui contient de la lessive de potasse, est, lorsqu'on ne se sert pas de l'appareil, fermé avec un bouchon en caoutchouc. Le robinet J conduit au tube N rempli de coton (où sont retenues les parties solides entraînées) et, par le caoutchouc O, à la source de gaz. Au-dessus de N s'embranche un tube en verre fermé par le robinet H, qui conduit à la trompe K. Cette trompe a pour but de pomper, avant l'emploi de l'appareil, l'air contenu dans la conduite O et de la remplir du gaz à analyser. Dans ce but, on souffle plusieurs fois vigoureusement dans l'embouchure M. Le robinet G sert à faire sortir le gaz.

Avant de charger l'appareil, le tube à mesurer est rempli d'eau jusqu'à son trait en B, en ouvrant G et levant le flacon A; puis on ferme G, on ouvre F et, en abaissant le flacon, on élève le liquide absorbant jusqu'à la marque qui se trouve sous F, puis on ferme F. On opère de même avec les deux autres vases absorbants. Alors on remet de l'eau dans le tube à mesurer, on ouvre J et, en abaissant le flacon, on aspire le gaz dans l'appareil; pour chasser l'air qui s'y trouve, on fait sortir par G le gaz aspiré, on charge de nouveau l'appareil et l'on répète l'opération huit ou dix fois. Le tube à mesurer est rempli de gaz, J est fermé, le liquide dans le tube à mesurer et dans le flacon est amené à la graduation zéro, et, s'il y a excès de pression, on y remédie par l'ouverture momentanée de G. Ensuite on absorbe, dans l'ordre indiqué, l'acide carbonique, l'oxygène et l'oxyde de carbone, en ouvrant le robinet du vase à absorption correspondant et pompant alternativement le gaz, en élevant et abaissant A entre le tube à mesurer et le vase à absorption, jusqu'à ce que deux lectures de la position du liquide dans le tube à mesurer concordent. Avant la lecture, on amène le liquide absorbant jusqu'au trait, on ferme le robinet du vase à absorption et l'on ramène au même niveau le liquide dans le flacon A et le tube à mesurer. Chaque lecture donne immédiatement des volumes pour 100.

L'appareil est facile à manœuvrer, mais ne donne pas de résultats particulièrement exacts.

Pour pouvoir aussi doser les hydrogènes carbonés et l'hydrogène, Orsat a construit un plus grand dispositif. Nous renvoyons pour les détails à la notice spéciale (1). Nous avons un instrument bien plus commode et plus exact dans le grand appareil de Schwackhœfer.

Appareils de Schwackhœfer pour l'analyse des gaz.

Le grand appareil, qui permet aussi le dosage des hydrogènes carbonés et de l'hydrogène, ce qui paraît tout particulièrement important pour le but poursuivi dans les usines, est représenté *Pl. II,* au $\frac{1}{6}$ de sa grandeur naturelle. Ses parties essentielles sont

Les trois vases absorbants *A, B* et *C*,
Le tuyau de communication *D*,
Le flacon en tôle *E* avec la burette *F*,
Le thermomètre *G*,
Le manomètre *H*,
L'appareil à combustion *J*.

Les vases à absorption sont en verre et consistent en deux parties cylindriques et concentriques *a* et *b*, soudées entre elles. Le cylindre intérieur *a* est, pour augmenter la surface d'absorption, rempli de tubes de verre. En bas il est ouvert et en haut il se continue en un tube ascendant. Ce dernier porte une marque *m*, à laquelle le liquide est ramené avant et après l'absorption. Le tube ascendant est contourné en serpentin pour empêcher la projection possible vers le haut de fines gouttelettes du liquide absorbant. De plus, le tube a, immédiatement au-dessous de la marque *m*, un élargissement et, dessous, un étranglement capillaire, ce qui facilite beaucoup la mise du liquide absorbant au trait *m*, et, lorsque le ballon compresseur *K* est convenablement rempli, une surélévation du liquide ne peut pas se produire. Le cylindre extérieur *b* communique par le tuyau *c* avec le ballon compresseur *K*. Le tube *d* montant latéralement sert à introduire et à vider le liquide absorbant.

(1) S'adresser à la Société Centrale de Produits chimiques, 44, rue des Écoles, Paris.

Le contenu des trois vases absorbants est le suivant :

Dans *A*, de la lessive de potasse (à 25 pour 100), pour l'absorption de l'acide carbonique;

Dans *B*, une solution alcaline d'acide pyrogallique (potasse caustique à 25 pour 100, acide pyrogallique à 12 pour 100), pour l'absorption de l'oxygène;

Et dans *C*, une solution dans l'acide chlorhydrique de chlorure de cuivre pour absorber l'oxyde de carbone. Dans la plupart des appareils, il y a encore un quatrième vase absorbant qui a son ballon compresseur distinct et sert au dosage des hydrogènes carbonés lourds ou de n'importe quel autre gaz absorbable.

Les vases sont remplis de telle façon que, lorsqu'on amène le liquide à la marque *m*, l'extrémité inférieure ouverte de *a* reste fermée par le liquide. Dans *C* se trouve une spirale de fil de cuivre pour maintenir saturée de cuivre la solution acide de chlorure de cuivre.

Le tube de liaison *D* est en étain. A son extrémité antérieure est adapté le robinet de succion *e*, percé à angle droit. Le second robinet *f* établit la communication avec l'appareil à combustion. Trois ajutages conduisent aux vases à absorption et un quatrième au manomètre. L'extrémité postérieure de *D* porte un cône qui est exactement rodé dans le col du flacon en tôle *E* et est maintenu à l'aide d'une fermeture à vis hollandaise.

L'extrémité inférieure de *D* faisant saillie hors du cône est en forme de cornet et munie d'une ouverture en fonte. A ce cornet est fixé le ballon à rassembler les gaz *g*.

Le flacon en tôle *E* est muni d'un tube de dégagement *h*, qui est relié à l'extrémité inférieure de la burette *F*. En haut, la burette est en communication par l'ajutage *i* avec le ballon de compression *L*. Cet ajutage est fixé à la partie supérieure de la caisse à l'aide d'un écrou à oreilles et d'une cheville; il est enlevé après la fin du travail et mis dans la caisse de l'appareil. Le remplissage est mesuré de telle façon que, lorsqu'on comprime la vessie *z*, l'eau dans la burette descend exactement jusqu'à la marque *n* et conserve là son niveau sans variation aussi longtemps que la pression continue. Si on laisse le ballon *L* libre, le gaz entre par le robinet *e*, passe à travers le tube de liaison *D* et remplit le ballon *g*. L'eau, qui est chassée par là du flacon *E*, monte dans la burette. Lorsqu'elle est arrivée au point zéro, on ferme la pince à vis 5 et ensuite le robinet *e*.

La division de la burette est choisie de telle façon que chaque degré entier correspond exactement à 1 pour 100 du volume du gaz aspiré (remplissage du ballon *g* plus contenu du tuyau de communication jusqu'au robinet *e*). La division de la burette va de 0 à 35 ou 40 pour 100, ce qui est complètement suffisant pour tous les cas où l'on brûle avec de l'air. Même dans les gaz de générateurs, il n'y a pas plus de 35 à 38 pour 100 de gaz absorbables (oxyde de carbone, acide carbonique et oxygène). Chaque degré est partagé en cinq sous-divisions (ainsi en 0,2 pour 100), de sorte que des dixièmes pour 100 peuvent encore être lus avec une exactitude suffisante.

Comme le volume de l'eau contenue dans le flacon *E* varie pour des différences importantes de température, on n'arrive plus à l'amener exactement à la marque *n*. Pour pouvoir corriger le volume, on a un ballon *k* rempli d'eau, à l'aide duquel, par l'ouverture du robinet *l*, on peut, suivant les besoins, ajouter de l'eau dans le flacon ou en retirer.

Le thermomètre *G* est courbé en angle et disposé de telle façon que le réservoir à mercure se trouve dans le flacon *E*, tandis que l'échelle est en dehors, contre la burette. L'échelle a une double division. D'un côté, il y a des degrés centigrades et, de l'autre, des parties en volume de gaz sec en 100 parties en volume du mélange de gaz examiné. La teneur en humidité du mélange gazeux est calculée par la formule

$$E = \frac{f}{0,01\,b},$$

dans laquelle E signifie le volume pour 100 de vapeur d'eau, *f* la tension de vapeur en millimètres, et *b* l'état barométrique (qui, dans ce cas, est admis comme constant avec 760^{mm}). Les parties en volume de gaz sec sont donc égales à

$$100 - E.$$

Le manomètre *H* est rempli de mercure jusqu'à la marque 0 et a pour but de pouvoir amener le gaz à la même pression avant et après l'absorption (au besoin après la combustion). L'une des branches est reliée au tube en étain *D*, tandis que l'autre est ouverte en haut. La pince à vis 4 ferme les deux branches pour que le mercure ne puisse être dérangé pendant le transport de l'appareil.

L'appareil à combustion *J* se compose du tube en platine *p* plein d'oxyde de cuivre, du double écran en tôle *q*, destiné à préserver les autres parties de l'appareil contre la chaleur rayonnante, du brûleur de gaz à alcool *r*, d'une lampe à alcool *s*, d'un réfrigérant *t* et du vase *u*. Ce dernier est complètement rempli d'eau et renferme le ballon à rassembler les gaz *v*. De même, le ballon compresseur *M* est aussi rempli d'eau et est réuni par le robinet *w* avec le vase *u*. L'élargissement *x* dans le tuyau de conduite est garni de coton de verre, pour débarrasser le gaz, avant son entrée dans le tuyau de communication, des parties solides qui pourraient être entraînées; *y* est un canal en tôle qui, pendant le refroidissement, est fixé à l'écran *q*, de telle façon que le tube à combustion y plonge complètement et puisse être placé sous l'eau. *Z* est un réservoir à eau qui alimente le réfrigérant *t* et le canal *y*.

Le petit appareil se distingue du grand par la suppression du robinet *f*, et de l'appareil à combustion *J* qui est fixé à ce robinet, par de plus petites dimensions et enfin parce que la burette n'est divisée qu'en $\frac{1}{2}$ pour 100.

Les robinets en verre ayant été évités, l'appareil est parfaitement étanche, les liquides absorbants peuvent être complètement utilisés, les tubes *d* permettent de remplir, vider et nettoyer promptement et commodément les vases à absorption, la courbure en zigzag des tubes ascendants évite une projection du liquide absorbant dans le tube en étain *D*. Les ballons en caoutchouc *g* et *v* empêchent l'absorption de parties de gaz dans l'eau, le manomètre *H* permet d'amener assez exactement le gaz à la pression atmosphérique régnante. Le thermomètre *G* permet la correction relative aux changements de température qui pourraient se produire. L'oxyde de cuivre amène une oxydation sûre et commode des gaz combustibles. En un mot l'appareil présente, sur celui qui a été précédemment décrit, une série d'avantages auxquels enfin vient s'ajouter sa facile manipulation, comme on le verra par la suite. Avec un peu de pratique, les erreurs d'observations ne dépassent pas 0,1 à 0,2 pour 100.

A l'appareil est jointe une boîte à réactifs qui contient, dans de petits flacons, les quantités de potasse caustique, d'acide pyrogallique (tous deux à l'état solide) et de solution acide de chlorure de cuivre nécessaires pour un remplissage des vases absorbants,

puis un flacon muni d'un trait de jauge (pour la dissolution des deux premiers réactifs dans la quantité nécessaire d'eau). Cette boîte à réactifs renferme encore la place pour des ballons de réserve, etc. Cette installation est très commode; elle facilite et accélère singulièrement le remplissage à nouveau de l'appareil.

Vérification de l'étanchéité de l'appareil. — On amène (après avoir fermé le robinet *f*) aussi bas que possible le liquide dans le tube à mesurer en comprimant le ballon *L*, on ferme le robinet 5 et l'on observe si le niveau dans le tube à mesurer ne change pas après 10 à 15 minutes. On ferme ensuite le robinet 6, on ouvre *f* et *u* et l'on produit, à l'aide du ballon en caoutchouc *M*, une pression aussi grande que possible, on ferme *u* et l'on attend de nouveau 10 à 15 minutes. Les vases à absorption sont essayés d'une façon tout à fait analogue.

Réglage de l'appareil. — On exécute une analyse d'air d'après la marche qui est donnée plus loin. Cette analyse donne, par exemple (à 16°,2 C.),

$$20^{vol},9 \text{ pour } 100 \text{ d'oxygène.}$$

Cela fait donc, comme l'air sec contient 21,0 pour 100 d'oxygène, $0^{vol},1$ pour 100 d'oxygène ou 0,5 pour 100 d'air en moins. Il faut donc agrandir le volume du ballon *g* de $0^{vol},5$ pour 100; aussi, sans s'inquiéter du manomètre, on amène le niveau de l'eau dans le tube à mesurer à

$$20,9 + 0,5 = 21,4 \text{ pour } 100,$$

ce par quoi 0,5 pour 100 d'eau sont amenés dans le flacon *G*; on ferme les robinets 5 et 6 et, à l'aide du ballon *k* placé en arrière, on amène le manomètre à zéro. Une nouvelle analyse d'air doit alors donner 21,0 pour 100 d'oxygène.

Si, dans la première analyse d'air, on avait trouvé $21^{vol},2$ pour 100 d'oxygène, c'est-à-dire $0^{vol},2$ pour 100 d'oxygène ou $1^{vol},0$ pour 100 d'air, en trop, on aurait dû amener à $21,2 - 1,00 = 20,2$ pour 100 et, pour le surplus, opérer comme ci-dessus.

Corrections relatives aux changements de température. — Le réglage de l'appareil ne peut être admis comme exact que pour la température déterminée pour laquelle il a été fait, et le mieux, lorsqu'il y a de grandes variations de température, est de le régler de nouveau. Pour éviter de grandes oscillations de température, il faut choisir un local aussi peu exposé que possible à ces oscillations et préserver l'installation par des écrans interposés contre la chaleur rayonnante (soleil, rayonnement d'un fourneau).

Pour permettre la correction pour les petites variations de température, on a effectué les séries de recherches suivantes :

VARIATION DE VOLUME (POUR UNE QUANTITÉ DE GAZ CONSTANTE ET COMBINÉE) POUR UNE MÊME TEMPÉRATURE EXTÉRIEURE ET INTÉRIEURE.

TEMPÉRATURE en degrés centigrades	NIVEAU du liquide lu dans la burette en pour 100 en volume.	VOLUME apparent du gaz renfermé, en pour 100 en volume.	DIFFÉRENCE		DIFFÉRENCE de volume pour 1° C. en pour 100 en volume.	DIFFÉRENCE de volume, en pour 100 en volume, lorsque le volume renfermé, à 18° C., est supposé égal à 100.
			Degrés centigrades.	Volume.		
13,0	23,7	76,3				
			5,0	2,5 °/.	0,5	3,17
18,0	21,2	78,8				
			3,0	1,5 °/.	0,5	1,90
21,0	19,7	80,3				
			2,0	1,1 °/.	0,55	1,27
23,0	18,6	81,4				
			0,5	0,3 °/.	0,6	0,38
23,5	18,3	81,7				

ou, pour chaque degré :

entre 13° et 21° C. = 0,633 pour 100 en volume
» 21° et 23° C. = 0,635 » »
» 23° et 23°,5 C. = 0,76 » »

De là résulte le Tableau suivant (le volume du gaz à 18° compté à la valeur de 100) :

TEMPÉRATURE.	DIFFÉRENCE de volume en pour 100.	DILATATION du gaz en pour 100.	RESTE.	DIFFÉRENCE de la teneur en eau en pour 100 en volume	RESTE.	Δ.
13° C.	— 3,170	— 1,830	— 1,340	— 0,561	— 0,779	
						0,168
14°	— 2,536	— 1,464	— 1,072	— 0,461	— 0,611	
						0,162
15°	— 1,902	— 1,098	— 0,804	— 0,355	— 0,449	
						0,161
16°	— 1,264	— 0,732	— 0,536	— 0,248	— 0,288	
						0,152
17°	— 0,634	— 0,366	— 0,268	— 0,132	— 0,136	
						0,136
18°	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
						0,225
19°	+ 0,634	+ 0,366	+ 0,268	+ 0,043	+ 0,225	
						0,129
20°	+ 1,268	+ 0,732	+ 0,536	+ 0,182	+ 0,354	
						0,129
21°	+ 1,902	+ 1,098	+ 0,804	+ 0,321	+ 0,483	
						0,116
22°	+ 2,537	+ 1,464	+ 1,073	+ 0,474	+ 0,599	
						0,117
23°	+ 3,172	+ 1,830	+ 1,342	+ 0,626	+ 0,716	
						0,129
24°	+ 3,932	+ 2,196	+ 1,736	+ 0,791	+ 0,945	

Ici les volumes de gaz sont réduits à la pression barométrique normale et la dilatation du gaz, de même que la différence de teneur en eau, sont calculés d'après les Tableaux I et IV de Bunsen (Méthodes gazométriques).

Détermination du volume entre le robinet f et w. — Tout l'appareil (y compris l'appareil à combustion *J*) est rempli d'air et ramené au zéro (dans le tube à mesurer), puis, après fermeture de *f*, on détermine la teneur en oxygène, soit

21,0 pour 100 en volume.

Alors on ferme le robinet 6 et, en pompant entre *M* et *K*, on absorbe l'oxygène du volume en question; on ouvre 6, on comprime sur lui-même *M* aussi fortement que possible, on ferme *w*, puis *f*, et on lit; soit trouvé

22,2 pour 100 en volume.

Donc l'oxygène, dans l'espace en question = 22,2 — 21,0 = 1,2 pour 100 en volume et le contenu de cet espace est

$$v = \frac{100 \times 1,2}{21} = 5,71 \text{ pour 100 en volume.}$$

Opération avec l'appareil. — Pour préparer l'appareil pour une opération, le couvercle à coulisse qui enferme la caisse en avant est enlevé et placé dans une coulisse derrière la paroi postérieure de la caisse. Lorsqu'on presse ce couvercle vers le bas, on ouvre en même temps les trois compresseurs à ressort α, β et γ et, par là, est établie la communication entre les vases à absorption et le ballon compresseur *K*. L'écran en tôle sur l'appareil à combustion est enlevé. L'espace, depuis la fermeture à robinet *f* jusqu'à l'ouverture en fente près du ballon *v*, doit être rempli d'air à la pression de l'atmosphère extérieure. Les liquides absorbants dans les vases *A*, *B*, *C* doivent être amenés jusqu'aux traits. L'appendice *i* est fixé à la boîte de l'appareil et relié à la burette.

Pour aspirer dans l'appareil une partie du gaz que l'on a rassemblé, le robinet *e* est relié par un tube en caoutchouc à la chambre à gaz de l'aspirateur. L'expulsion du gaz de l'aspirateur se fait par la pression de l'eau provenant d'un flacon rempli d'eau et placé en contre-haut. Le robinet *e* est amené à la position *I* et, en pressant sur le ballon *L*, on expulse l'air (l'azote de la dernière analyse) qui se trouve dans le ballon *g*, ce qui fait descendre l'eau dans la burette, jusqu'à la marque *n*, où elle reste sans changement aussi longtemps

que dure la pression sur le ballon. Alors on amène le robinet *e* à la position *II* et on laisse libre le ballon, ce qui fait que le ballon *g* se remplit de gaz et que l'eau monte dans la burette jusqu'au-dessus du zéro. Ce jeu (aspiration et expulsion du gaz) est renouvelé jusqu'à ce qu'on puisse être sûr que tout l'air est chassé de l'appareil (tube de liaison *D* et vessie *g*) et est remplacé par du gaz de l'aspirateur. A la dernière aspiration, on amène l'eau dans la burette exactement au zéro, par compression en *L* on amène en même temps au niveau les deux ménisques du mercure dans le manomètre et l'on ferme alors le robinet *e* (position *III*).

Pour absorber l'acide carbonique, la pince à vis 1 est ouverte et, par une pression alternative sur les deux ballons *K* et *L*, le gaz est envoyé du ballon *g* dans le vase absorbant *A*, puis en est ramené. Cet aller et retour du gaz est répété dix à quinze fois, puis, par compression en *K*, le liquide de *A* est amené à la marque et la pince 1 est fermée. Pour amener le gaz du ballon *g* à la pression atmosphérique extérieure, on amène au niveau, dans le manomètre, les deux niveaux du mercure en exerçant une pression sur *L*, on ferme le compresseur 5 et on lit le niveau de l'eau dans la burette. On recommence la manipulation avec le vase *A* et l'on opère une seconde lecture à la burette. Si les deux lectures concordent, l'absorption a été complète. Au cas contraire, il faut recommencer encore une fois cette manipulation. Par la même manière, on détermine, dans le même échantillon de gaz, l'oxygène par l'absorption dans le vase *B* et l'oxyde de carbone par celle dans *C*.

Ce qui reste après l'absorption de l'oxygène et de l'oxyde de carbone est essayé au point de vue de ses parties combustibles. Dans ce but, on chauffe au rouge clair le tube en platine *p* rempli d'oxyde de cuivre, on fait entrer par le robinet *e* assez d'air dans le ballon *g*, pour que l'eau monte dans la burette jusqu'un peu au-dessous de zéro, on ferme de nouveau *e* et on lit le volume d'air aspiré. Alors on ouvre les deux robinets *f* et *w* et, par des compressions alternatives sur les deux ballons *L* et *M*, on conduit le mélange gazeux à plusieurs reprises à travers le tube à combustion et on l'en ramène. En même temps le vase à eau *Z* est placé sur la boîte de l'appareil et l'on établit par un caoutchouc sa communication avec le refroidisseur *t* à travers lequel on fait passer un cou-

rant d'eau froide. Lorsque le gaz a traversé cinq ou six fois le tube à combustion, on peut être sûr que toutes les parties combustibles sont complètement brûlées. Alors le chauffage est arrêté, l'eau est comprimée incidemment dans la burette jusqu'à la marque *n* et le compresseur 5 est fermé.

Lorsque le tube à combustion est suffisamment refroidi, on peut s'occuper du refroidissement par l'eau. Dans ce but, on suspend le canal à refroidir *y* sous le tube à combustion; on met l'extrémité du tube en caoutchouc δ, partant du refroidisseur, en communication avec l'arrivée et l'extrémité ε avec l'écoulement. Pour placer le tube à combustion complètement sous l'eau, on comprime entre les doigts le caoutchouc d'écoulement; lorsque le canal s'est rempli, on laisse de nouveau le caoutchouc libre. Après que le canal a été rempli trois ou quatre fois, le tube à combustion et son contenu sont refroidis. Alors, pour être certain que le gaz, lui aussi, est complètement refroidi, on le fait aller et venir encore plusieurs fois entre *L* et *M*, ensuite on presse le ballon *M* aussi fort que possible et l'on ferme le robinet *w*, puis *f*. Alors on amène le manomètre à l'état normal à l'aide de *L* et on lit le niveau dans la burette. La différence avec la lecture précédente donne la contraction. On ouvre le compresseur 1 et, d'abord avec les ballons *L* et *K*, puis avec *M* et *K*, on fait aller et venir le gaz tant que de l'acide carbonique est encore absorbé. Après compression de *M* et fermeture de *w* et *f*, on lit la quantité d'acide carbonique absorbée. Exactement de la même manière, on détermine le résidu non employé d'oxygène contenu dans l'air aspiré.

Si, après la combustion et la seconde absorption d'acide carbonique, on a la même lecture qu'après l'aspiration d'air dans l'appareil, c'est qu'il n'y avait pas de gaz combustibles.

Si la seconde absorption d'oxygène indique que l'appareil n'en contient plus, il est vraisemblable qu'une partie de l'oxygène nécessaire à l'oxydation des gaz combustibles provient de l'oxyde de cuivre dans le tube de platine *p*.

Pour le doser, l'appareil est rempli d'air atmosphérique comme pour une analyse d'air; on amène au zéro, on ouvre le robinet *f* et on lit. On porte au rouge le tube de platine et l'on agit comme pour une analyse par combustion. La lecture après refroidissement,

compression de *M* et fermeture de *w* et *f*, diminuée de la lecture précédente, correspond à l'oxygène précédemment abandonné par l'oxyde de cuivre et actuellement repris par lui. Pour contrôler, on absorbe encore le reste d'oxygène et, à cet effet, on remplit en même temps l'appareil à combustion d'azote pur. (Il est bon d'indiquer, sur une étiquette placée sur l'appareil, s'il est rempli d'air ou d'azote.)

Espaces entre les compresseurs 1, 2 *et* 3 *et les marques des vases à absorption.* — Pour évaluer la grandeur des erreurs qui résultent de ce qu'on néglige ces espaces, on peut proposer la marche suivante : On mesure la longueur approximative des capillaires depuis le trait jusqu'au compresseur et l'on marque la moitié de cette longueur par un trait à l'encre ou par une bandelette de papier, collée sur le tube, puis on remplit chaque vase à absorption avec de l'eau que l'on fait arriver jusqu'à cette nouvelle marque. Alors (le manomètre étant à zéro) on ramène exactement à zéro le liquide dans les tubes à mesurer et l'on ramène le liquide dans les vases à absorption, après ouverture des compresseurs 1, 2 et 3, aux marques proprement dites. Après fermeture des compresseurs 1, 2 et 3, le volume de gaz est de nouveau lu. La différence entre ces deux lectures répond à peu près à la moitié des volumes cherchés. Cette détermination a donné, en moyenne, pour chaque vase à absorption en particulier, dans un petit appareil, le volume en question = 0,66 pour 100 en volume; dans un grand = 0,4 pour 100 en volume.

En conséquence, l'erreur provenant de ce qu'on néglige cet espace s'élève à :

Dans le petit appareil :

0,0.....	pour le dosage de	CO^2,
+ 0,66 pour 100 de la teneur en oxygène.	»	de O,
+ 1,23 pour 100 de la teneur en CO.....	»	de CO,

Dans le grand appareil :

0,0.....	pour le dosage de	CO^2,
+ 0,42 pour 100 de la teneur en O.....	»	de O,
+ 0,8 pour 100 de la teneur en CO....	»	de CO

de l'échantillon de gaz analysé en dernier lieu.

On pourrait employer ces déterminations pour corriger les résultats de l'analyse des gaz, mais on peut aussi complètement éviter l'erreur en faisant encore quelques manœuvres, après l'absorption de l'oxygène, entre le premier et le second vase, au besoin le flacon *E*. On opère de même, après l'absorption de l'oxyde de carbone, entre les trois vases.

Absorption de l'acide carbonique. — Elle a lieu extraordinairement vite, comme le montrent les exemples suivants :

0.	Absorption	0,0		0,0	
			$\Delta = 2,4$		$\Delta = 5,3$
1.	»	2,4		5,3	
			$= 0,8$		$= 2,1$
2.	»	3,2		7,4	
			$= 0,0$		$= 0,6$
3.	»	3,2		8,0	
					$= 0,0$
4.	»			8,0	

Absorption de l'oxygène. — Au début très régulière, plus tard plus lente, cependant toujours assez vive pour qu'elle soit terminée la plupart du temps après huit à douze allées et venues, comme le montrent les chiffres suivants.

Lectures après chaque absorption :

(*a*) 9,0; 15,6; 18,8; 20,0; 20,65; 21,0; 21,2,

(*b*) 9,7; 15,1; 18,6; 20,0; 20,9 ; 21,2; 21,5,

(*c*) 10,4; 16,0; 19,4; 20,7; 21,3 ; 21,6; 21,8,

(*d*) 9,7; 15,7; 18,4; 19,6; 20,1 ; 20,4; 20,5; 20,6; 20,7; 20,8; 20,9; 21,0,

(*e*) 10,0; 15,2; 18,0; 19,6; 20,3 ; 20,6; 20,7; 20,8,

(*f*) 9,5; 14,0; 17,1; 18,8; 19,6 ; 20,0; 20,4; 20,6; 20,7; 20,8; 20,9; 21,0,

(*g*) 9,0; 14,5; 17,3; 18,8; 20,0 ; 20,4; 20,7; 20,8; 20,9; 21,0; 21,05; 21,1; 21,2.

Il est donc absorbé chaque fois :

9,0; 6,6; 3,2; 1,2; 0,65; 0,35; 0,2,

9,7; 5,4; 3,5; 1,4; 0,9 ; 0,2 ; 0,3,

10,4; 5,6; 3,4; 1,3; 0,6 ; 0,3 ; 0,2,

9,7; 6,0; 2,7; 1,2; 0,5 ; 0,3 ; 0,1; 0,1; 0,1; 0,1; 0,1; 0,1,

10,0; 5,2; 2,8; 1,6; 0,7 ; 0,3 ; 0,1; 0,1,

9,5; 4,5; 3,1; 1,7; 0,8 ; 0,4 ; 0,4; 0,2; 0,1; 0,1 0,1; 0,1,

9,0; 5,5; 2,8; 1,5; 1,2 ; 0,4 ; 0,3; 0,1; 0,1; 0,1; 0,5; 0,5; 0,1.

Moyennes :

9,61; 5,54; 3,07; 1,41; 0,76; 0,34; 0,23;
0,12; 0,1 ; 0,1 ; 0,08; 0,08; 0, 1.

Absorption de l'oxyde de carbone. — Comme on l'a déjà montré en son temps, l'absorption de l'oxyde de carbone dans la solution ammoniacale de chlorure de cuivre est incomplète et très lente. Elle réussit bien mieux dans la solution dans l'acide chlorhydrique, quoique, là aussi, elle soit très lente à la fin et ne se produise jamais d'une façon tout à fait complète, comme le montrent les exemples suivants :

Nos d'absorption.	LECTURES.			Nos d'absorption.	LECTURES.			Nos d'absorption.	LECTURES.		
0	3,9	3,8	—	16	30,0	28,6	—	32	31,6	30,4	—
1	9,9	8,4	—	17	30,2	28,9	—	33	31,7	30,4	—
2	13,8	12,4	—	18	30,4	29,1	—	34	31,7	30,4	—
3	16,9	15,9	—	19	30,5	29,3	—	35	31,7	30,5	—
4	19,3	18,3	—	20	30,7	29,5	26,6	36	31,8	30,5	—
5	21,2	20,4	—	21	30,9	29,5	—	37	31,9	30,5	—
6	23,2	21,8	—	22	31,0	29,7	—	38	31,9	30,5	—
7	24,6	23,5	—	23	31,1	29,8	—	39	31,9	30,5	—
8	25,8	24,2	—	24	31,2	29,9	—	40	31,9	—	—
9	26,8	25,2	—	25	31,2	30,0	—	41	32,0	—	—
10	27,5	26,0	—	26	31,3	30,0	—	42	32,1	—	—
11	28,0	26,7	—	27	31,4	30,1	—	43	32,1	—	—
12	28,6	27,2	—	28	31,4	30,2	—	44	32,1	—	—
13	29,0	27,7	—	29	31,5	30,2	—	45	32,1	—	—
14	29,4	28,1	—	30	31,6	30,3	28,7	46	32,1	—	—
15	29,7	28,4	—	31	31,6	30,3	—				

Il est donc recommandable d'opérer une combustion de l'oxyde de carbone et de tenir compte ici du reste d'oxyde de carbone non absorbé, s'il y en a un.

La combustion est encore plus importante par l'observation suivante.

Une analyse de l'air du laboratoire a donné (température = 18° C.) :

Lecture après l'absorption de CO^2 : 0,2; CO^2 = 0,2;
» » O : 20,4; O = 20,2;
» » CO : 19,6; CO = 0,8.

CO a donc été vraisemblablement fourni à l'échantillon de gaz par l'appareil à absorption de CO. Pour le démontrer, les déterminations suivantes ont été effectuées.

Une analyse d'air a donné :

Lecture après l'absorption de l'oxygène.	21,7;	O = 21,7.	
» » l'oxyde de carbone.	21,5;	CO = 0,2	
» l'ouverture du robinet *f*..	21,5	Air = 20,0	O = 4,2.
» l'aspiration d'air.....	1,5		N = 15,8.
» la combustion.....	1,4;	Contraction = 0,1.	
» l'absorption de CO^2 formé	1,6;	CO^2 = 0,2.	
» » du reste d'oxygène.....	5,7;	O = 4,1.	

L'oxygène employé à la combustion.... = 4,2 — 4,1 = 0,1.

Ceci confirmerait l'hypothèse ci-dessus; mais cependant, comme aussi bien la contraction que CO^2 formé et le reste d'oxygène rentrent dans les erreurs d'observation possibles, on a encore exécuté les déterminations suivantes :

La lecture, après la combustion et l'absorption de toutes les parties absorbables qui en résultent, a donné 19,85 pour 100, après dix allées et venues du reste de gaz entre le ballon *g* et le troisième vase absorbant :

	19,05	pour 100;	CO = — 0,8	
Après l'aspiration d'air...	0,00	»	Air = 19,05	O = 4,00
				Az = 15,05
» la combustion.....	0,50	»	Contraction = 0,5	
» l'absorption de CO^2	1,40	»	CO^2 = 0,9	
» » d'oxygène	5,00	»	Reste d'O = 3,6	

Oxygène employé = 4,0 — 3,6 = 0,4,

par quoi l'hypothèse faite semble bien démontrée.

De même les analyses suivantes de gaz de générateurs, qui en même temps peuvent servir d'exemples pour le calcul des analyses, montrent que l'absorption de CO n'est pas complète; d'autre part, elles prouvent quels résultats précis donne l'appareil.

Analyse du gaz d'un générateur (1).

Premier cas. — Avec toute l'absorption possible de CO.

(*a*) Calcul d'après la contraction (T, sans chargement = 18°,5 C.) :

Lecture après absorption de CO^2.....	3,2;	CO^2 = 3,2.
» » » O.....	3,9;	O = 0,7.
» » » CO.....	32,1;	CO = 28,2.

(1) Dans cette analyse représentent:

x, ce qui existe de pour 100 en volume de méthane;
y, » » » d'hydrogène;
z, » » » d'oxyde de carbone.

Lecture avant la combustion (après ouverture de *f*)	32,5	
» après l'aspiration d'air.....	1,9	
» » la combustion.....	17,0	
» » la seconde absorption de CO^2.....	18,25;	$CO^2 = 1,25$.
» » » » O	18,65;	$O = 0,40$.

Air aspiré $= 32,5 - 1,9 = 30,6$.

$$\text{Son oxygène} = \frac{21 \times 30,6}{100} = 6,43.$$

$$\text{Son azote} = \frac{79 \times 30,6}{100} = 24,17.$$

Contraction $= 17,0 - 1,9 = 15,1$.

Azote dans le gaz $= 100,0 - 24,17 - 18,65 = 57,18$.

Gaz combustibles $= 100,0 - 32,1 - 57,18 = 10,72$.

$$= x + y + z = 10,72$$

$$\text{Acide carbonique} = x \qquad + z = 1,25$$

$$\text{Hydrogène} = \qquad y \qquad = 9,47$$

$$\text{Contraction} = 2x + \frac{3}{2}y + \frac{1}{2}z = 15,1$$

$$2 \times \text{acide carbonique} = 2x \qquad + 2z = 2,5$$

$$-\frac{3}{2}y + \frac{3}{2}z = -12,$$

$$-14,20 + \frac{3}{2}z = -12,6$$

$$\frac{3}{2}z = 14,20 - 12,6 = 1,60.$$

$$\text{Oxyde de carbone} = z = \frac{2}{3} \times 1,60 = 1,07$$

$$\text{Méthane} = CO^2 - CO = 1,25 - 1,07 = 0,18.$$

CH^4 exige $2 \times 0,18 = 0,36$ pour 100 d'oxygène.

CO » $\frac{1}{2} \times 1,07 = 0,54$ » »

H » $\frac{1}{2} \times 9,47 = 4,73$ » »

5,63 pour 100 d'oxygène.

Réellement employé $6,43 - 0,45 = 5,98$ » »

(*b*) Calcul d'après l'emploi d'oxygène :

Après l'absorption de CO^2....	3,2;	$CO^2 = 3,2$.	
» » O.....	3,9;	$O = 0,7$.	
» » CO.....	32,1;	$CO = 28,2$.	
» l'ouverture du robinet *f*.	32,5	Air $= 30,6$	$O = 6,43$.
» l'aspiration d'air.....	1,9		$Az = 24,17$.
» la combustion.....	17,0.		

Après la seconde absorption de
CO^2 ..... 18,25; $CO^2 = 1,25$.
» la seconde absorption de O 18,65; $O = 0,40$.

Azote dans le gaz = 100,0 — 24,17 — 18,65 = 57,18.
Gaz combustibles = 100,0 — 32,1 — 57,18 = 10,72.
Oxygène employé = 6,43 — 0,40 = 6,03.

$x CH^4 + y H + z CO$ exigent $2x + \frac{y}{2} + \frac{z}{2}$ d'oxygène.

$$2x + \frac{y}{2} + \frac{z}{2} = 6,03$$
$$2x + 2y + 2z = 21,44 \text{ (2 × les gaz combustibles).}$$
$$\frac{3y}{2} + \frac{3z}{2} = 15,41.$$
$$y + z = \frac{2}{3} \times 15,41 = 10,27.$$

Méthane = x = 10,72 — 10,27 = 0,45.
Oxyde de carbone = $CO^2 - CH^4$ = 1,25 — 0,45 = 0,80.
Hydrogène = y = 10,27 — 0,80 = 9,47.

CH^4 exige $2 \times 0,45 = 0,90$ pour 100 d'oxygène.
CO » $\frac{1}{2} \times 0,80 = 0,40$ » »
H » $\frac{1}{2} \times 9,47 = 4,74$ » »
6,04 pour 100 d'oxygène.

Second cas. — Le même gaz a été examiné de nouveau, cependant seulement 21,5 pour 100 de CO ont été absorbés et le calcul a été fait aussi bien par la contraction (a) que par l'emploi d'oxygène (b), ce qui est plus exact. Voici les quatre résultats obtenus :

	I(a)	I(b)	II(a)	II(b)
Acide carbonique..	3,2	3,2	3,2	3,2
Oxygène.....	0,7	0,7	0,8	0,8
Oxyde de carbone.	29,27	29,00	29,04	29,44
Méthane.....	0,18	0,45	0,46	0,06
Hydrogène.....	9,47	9,47	9,39	9,37
Azote.....	57,18	57,18	57,11	57,11
Total.....	100,00	100,00	100,00	99,98

De toutes ces recherches il résulte que la limite d'exactitude qui peut être obtenue avec l'appareil de Schwackhœfer est d'environ ± 0,1 pour la simple analyse par l'absorption, et de ± 0,2 pour 100 pour les analyses par combustion.

D. — Transformation de la composition centésimale en volumes d'un mélange de gaz en sa composition en poids.

D'ordinaire, la composition pour 100 en volume d'un gaz n'est pas transformée en composition pour 100 en poids, mais on se contente d'exprimer les rapports de poids de chacune des parties composantes seulement en chiffres en gros. On obtient cela par la multiplication des pour 100 en volume par le poids du litre des parties constitutives gazeuzes ou par leur poids moléculaire, comme il est indiqué ci-dessous pour les plus importantes.

	Poids moléculaire.	Poids du litre en grammes.
Air atmosphérique (21 pour 100 d'oxygène et 79 pour 100 d'azote)	32,84 (1)	1,2936
Hydrogène : H^2	2	0,0896
Méthane : CH^3	15	0,7156
Oxyde de carbone : CO	28	1,2515
Acide carbonique : CO^2	44	1,9666
Oxygène : O^2	32	1,4303
Azote : Az^2	28	1,2566
Ammoniaque : AzH^3	17	0,7627
Cyanogène : $(CAz)^2$	52	2,3293

Un exemple de calcul doit suffire (gaz de cheminée) :

	Volumes pour 100.	Poids du litre.	Parties en poids.		Volumes pour 100.	Poids moléculaire.	Parties en poids.
Acide carbonique...	12,2 ×	1,9666 =	23,992	ou	12,2 ×	44 =	536,8
Air atmosphérique..	38,6 ×	1,2936 =	49,963	ou	38,6 ×	32,84 =	1267,6
Azote.....	49,2 ×	1,2566 =	61,825	ou	49,2 ×	28 =	1377,6
	100,0		135,750		100,0		3182,0

IX. — EFFET UTILE DES INSTALLATIONS DE CHAUFFAGE.

Les installations de chauffage dont il est question ici sont de nature très variée : chauffage de chaudières et fourneaux divers, comme fours à chauffer, à réchauffer, Martin, à réverbère, etc. Il serait hors de notre sujet de traiter à fond des différentes espèces d'installations de chauffage et de leur critique, et il suffit d'esquis-

(1) $0,21 \times 32 + 0,79 \times 28 = 6,72 + 26,12 = 32,84$.

ser la marche générale de ces recherches et de les rendre claires par quelques exemples.

On entend par effet utile d'une installation de chauffage la chaleur employée réellement au chauffage que l'on a en vue exprimée en pour 100 de la chaleur totale donnée par le combustible, soit

$$\eta = \frac{100\,m}{p},$$

formule dans laquelle η représente l'effet utile; m la chaleur rendue utilisable, en calories, et p l'effet calorifique absolu du combustible.

Jusqu'à présent de semblables recherches n'ont été faites en grand nombre que pour le chauffage des chaudières ; pour les autres installations de chauffage, il n'existe que peu de recherches spéciales et il reste à apporter dans ces recherches une plus grande clarté. Il est à peine nécessaire, à une époque où une concurrence gigantesque pousse à faire des économies partout où c'est possible, d'appuyer sur la nécessité de pareilles études; qu'il nous soit seulement permis de faire remarquer que ce n'est que par ces recherches qu'il devient possible de construire logiquement les installations de chauffage, de conduire rationnellement la combustion et d'utiliser rationnellement la chaleur (1).

Les pertes de chaleur de nos installations de chauffage peuvent avoir les raisons suivantes :

1° Les gaz de la cheminée, s'échappant à une température plus ou moins élevée, enlèvent de la chaleur.

2° L'excès d'air amené au combustible exige une certaine quantité de chaleur pour être porté à la température de la cheminée.

3° Si la combustion n'est pas complète, il y a des pertes de chaleur qui proviennent de l'utilisation imparfaite du combustible. Ces pertes se partagent en :

(a) Gaz combustibles qui s'échappent;

(1) Ce qui suit est, pour la partie essentielle, pris dans SCHWACKHŒFER, *Technologie de la chaleur et de l'eau* (Vienne, G.-P. Fæsy), et dans un travail du même auteur inséré dans le *Journal de l'Association des Ingénieurs et Architectes autrichiens*, 1884.

(*b*) Dépôt de carbone sous forme de suie;

(*c*) Chute de charbon dans les cendres.

4° Les résidus de combustion (cendres et mâchefer) sont aussi chauffés et, par conséquent, enlèvent également à l'installation de chauffage une certaine quantité de chaleur.

5° Enfin une partie de la chaleur produite est employée à chauffer la maçonnerie du fourneau, des carneaux, etc., et une autre partie est perdue par la conductibilité et le rayonnement.

1° Dans tous les cas, les gaz de la cheminée doivent avoir une température notablement plus élevée que l'air, pour produire l'effet dynamique de la cheminée, c'est-à-dire le tirage. Une certaine perte de chaleur est donc inévitable et cette perte, réglée strictement jusqu'à un certain degré, ne doit même pas être considérée comme une perte. Pour établir un courant suffisant dans la cheminée, une température des gaz de la fumée de 150 à 200° C. suffit. Mais, dans la pratique, cette température monte souvent bien plus haut, même jusqu'à 500° C. Dans de semblables cas, les pertes de chaleur par les gaz de la cheminée sont très importantes et l'on doit s'efforcer de les réduire par une construction convenable (au besoin utiliser d'une autre manière l'excès de chaleur des gaz de la cheminée).

2° Pour brûler complètement un combustible quelconque, on doit lui fournir une plus grande quantité d'air que celle qui est nécessaire d'après la théorie, et la grandeur de cet excès d'air nécessaire dépend de la nature du combustible employé et de la construction du foyer. Au premier point de vue, une quantité d'air de 1,5 à 1,7 fois celle qui est calculée théoriquement suffit pour les foyers à gaz et ceux qu'on appelle à demi-gaz, et de 2 à 2,5 fois pour les foyers ordinaires à grille. A un dernier point de vue, l'excès d'air nécessaire pour la combustion complète est d'autant plus petit que les gaz se dégageant du combustible peuvent se mélanger plus intimement avec l'air nécessaire à la combustion. Plus cet excès d'air est petit, plus, naturellement, est grand l'effet utile. Dans une marche forcée ou avec un mauvais service, l'excès d'air s'élève souvent à 3 à 4,5 fois la quantité d'air calculée théoriquement.

La perte de chaleur est facile à expliquer : l'air pour la combus-

tion arrive généralement au foyer avec une température de 20° à 30° C., mais doit être chauffé à la température des gaz de la cheminée, c'est-à-dire au moins 150° à 200° C. Plus, donc, il y a d'air amené au foyer, plus grande est la dépense de chaleur nécessaire pour atteindre cette température des gaz de la cheminée. De là ressort évidemment l'utilité du chauffage du vent (*voyez* du reste aussi *Bilan du haut fourneau,* p. 292).

3° Les gaz combustibles résultant de la combustion incomplète du combustible considéré ici, sont, en première ligne, de l'oxyde de carbone, puis de l'hydrogène en quantité qui n'est pas insignifiante, enfin du méthane et des traces d'autres hydrogènes carbonés (C^2H^4, etc.). Précisément ces derniers gaz ont, comme le montre le Tableau de la page 216, une haute chaleur de combustion, aussi l'arrivée de quantités même petites de ces gaz dans les gaz de la cheminée correspond déjà à une perte de chaleur importante.

De semblables gaz apparaissent le plus souvent à la suite d'une arrivée insuffisante d'air au foyer, cependant ils peuvent aussi se produire à la suite d'une conduite défectueuse du feu, tandis que l'analyse des gaz indique un excès d'air notable. Si, par exemple, le combustible s'est déjà beaucoup affaissé sur la grille, sa combustion ne donne que de l'acide carbonique, car une quantité d'air très importante a accès près de lui, et, dans l'échantillon de gaz, on voit un grand excès d'air. Si maintenant la grille est tout à coup fortement chargée (particulièrement à un endroit), il se développe en une fois une grande quantité de gaz combustibles qui ne rencontrent pas une quantité d'air suffisante pour leur combustion complète et ainsi l'on trouve, dans l'échantillon du gaz recueilli pendant une longue période de temps, à la fois un important excès d'air et une partie de gaz non brûlés.

Dans la combustion incomplète, du carbone se dérobe encore à la combustion, en partie se séparant des gaz incombustibles à l'état de suie, partie en tombant dans le cendrier à travers les jours de la grille, sous la forme de petits morceaux de charbon la plupart transformés en coke, ou bien, étant recouvert de mâchefer, est soustrait à la combustion, partie enfin (comme dans les fourneaux à cuve) parce que des portions en poudre de ce combustible sont enlevées du fourneau à l'état de poussière de gueulard.

Les pertes de chaleur par dépôt de suie ne sont pas aussi importantes qu'on le croit généralement. Lorsque de la fumée sort noire de la cheminée, c'est, il est vrai, toujours une preuve que la combustion n'est pas complète, seulement la principale perte de chaleur n'est pas occasionnée par la suie qui se produit, mais par les gaz combustibles qui s'échappent.

L'importance de la perte qui résulte de la combustion imparfaite, dépend principalement de la façon dont le combustible se comporte à la chaleur et, en seconde ligne seulement, de la construction de la grille.

4° La perte de chaleur que les cendres et scories entraînent avec elles en tombant à l'état incandescent dans le cendrier, est, par elle-même, peu importante, d'autant plus que cette chaleur est utilisée, au moins partiellement, au chauffage préalable de l'air nécessaire à la combustion qui entre par la grille. De même, la quantité de chaleur qui est enlevée au fourneau par les poussières de gueulard est négligeable ; plus importante est la quantité de chaleur qui se trouve dans les scories fondues (par exemple dans le haut fourneau).

5° La perte qui résulte de l'échauffement des maçonneries, etc., de toute l'installation du chauffage (ou du fourneau) n'est à considérer que dans une marche périodique (quand, par exemple, on ne chauffe que de jour ou pas tous les jours). Pour une marche continue, elle est complètement insignifiante.

Il en est autrement pour les fourneaux dont les parois sont refroidies par de l'eau ; dans ce cas, il faut déterminer et faire entrer en compte la quantité de chaleur enlevée au fourneau, même dans une marche ininterrompue.

La perte par la conductibilité et le rayonnement est plus importante, quoiqu'elle soit loin d'être aussi grande qu'on le croyait précédemment. Elle dépend exclusivement de la construction de l'appareil et peut être encore notablement réduite en employant une maçonnerie double avec couche d'air stagnant entre les deux maçonneries ou remplissage de l'intervalle par des corps mauvais conducteurs de la chaleur (1).

(1) On fait aujourd'hui des briques en liège aggloméré à la chaux qui donnent des résultats étonnants. (*Note du Traducteur.*)

D'après Schwackhœfer, cette perte, pour les installations de chaudières, est rarement plus grande que 4 à 6 pour 100.

Marche du travail.

Dans ce qui suit, on doit traiter en général tous les points qui sont à étudier dans l'examen des établissements de chauffage. Dans la plupart des cas, ces recherches doivent être faites pendant la marche ordinaire, de sorte que certaines précautions sont à observer. Il s'agit des points suivants :

1. *Chaleur produite.*

Pour apprendre à connaître la quantité de chaleur produite dans l'installation de chauffage pendant la durée de l'expérience, on doit déterminer la quantité et la composition moyenne du combustible employé pendant ce temps.

Si l'on emploie des combustibles solides, la quantité employée à la combustion est déterminée simplement par pesée ; si l'on emploie des gaz de générateur, la quantité est calculée d'après leur composition, ou même d'après le poids et la composition des matières brutes employées à leur production. Les choses sont plus difficiles lorsque seulement une partie de gaz provenant d'un générateur ou d'un haut-fourneau est employée au chauffage en question. Dans ce cas, la quantité de gaz ne peut se calculer qu'approximativement d'après la section du carneau, la pression dans la conduite du gaz, etc. (1). La composition chimique est obtenue, pour les combustibles gazeux, par l'analyse d'une série d'échantillons de gaz que l'on prend sans interruption, l'un après l'autre, pendant toute la durée de l'expérience, et, pour les combustibles solides, par l'analyse d'un échantillon moyen que l'on obtient en faisant un tas particulier, en prélevant, à chaque chargement de combustible, une petite quantité de ce combustible, puis en le réduisant (comme pour les minerais) jusqu'à ce qu'on ait obtenu un échantillon suffisant. Pour le chauffage sur grille, le cendrier

(1) On obtient de meilleurs résultats par l'emploi d'un anémomètre.

doit être complètement vidé avant le commencement de l'expérience et le combustible se trouvant sur la grille doit être déjà suffisamment brûlé pour qu'un nouveau chargement soit nécessaire.

Les combustibles solides sont chargés à la température qui règne dans l'air au voisinage du foyer (aussi est-il bon d'en accumuler, là, une certaine provision pendant l'expérience); la température des combustibles gazeux doit être déterminée à plusieurs reprises pendant la durée de l'expérience.

D'après ces données, on calcule le nombre de calories qui peuvent être obtenues à l'aide d'une quantité donnée de combustible, par exemple 100^{kg}. Dans certains cas, on prend comme point de départ la quantité de combustible et le nombre de calories qu'il produit, que l'on doit employer pour produire un effet déterminé, par exemple pour obtenir au haut fourneau 100^{kg} de fonte.

2. *Chaleur utile.*

Il est important ensuite de déterminer la *chaleur utile* produite pendant la durée de l'expérience.

Pour les foyers de chaudières, la chaleur utile résulte de la quantité d'eau vaporisée, de la température de l'eau d'alimentation et de la pression de la vapeur dans la chaudière. La quantité d'eau d'alimentation s'obtient à l'aide d'un compteur dont l'erreur constante est connue. Si l'on n'a pas de compteur à sa disposition, on se contente de déterminer le volume de l'eau, dans le réservoir d'alimentation, avant et après le remplissage, ou bien on calcule le volume employé d'après le volume par coup de piston et le nombre de tours de la pompe d'alimentation. Pour obtenir, dans ces derniers cas, des résultats sûrs, il faut cependant que la température de l'eau d'alimentation soit constante, que les dimensions de la pompe soient connues exactement et qu'on se soit assuré de son bon fonctionnement. A la fin de l'expérience, le niveau dans la chaudière, de même que le changement de charbon sur la grille, doivent être exactement les mêmes qu'avant le commencement de l'expérience.

Pour les fours à chauffer et à fondre, il n'y a qu'une chose à faire : prendre, dans le premier cas, un morceau du métal qui doit être chauffé à différentes places du fourneau; dans le second

cas, puiser dans le fourneau un échantillon de métal fondu et déterminer la quantité de chaleur qu'ils ont prise à l'aide d'un calorimètre (le plus commodément, d'un calorimètre à glace). On tient compte par le calcul de la température du métal, soit qu'il ait été pris à la température de l'air ambiant, soit qu'il sorte du calorimètre. En faisant le calcul pour le poids de la quantité de métal chargée pendant la durée de l'expérience, on obtient la quantité de chaleur prise par ce métal.

3. *Détermination des pertes de chaleur.*

(*a*) *Pertes par combustion incomplète.*

Dans le chauffage sur grille, le cendrier est vidé à la fin de l'expérience, le poids de ce qui a traversé la grille est déterminé, un échantillon moyen exact en est pris, la teneur en cendre de cet échantillon est déterminée ; ce qui n'est pas de la cendre est introduit dans le calcul comme carbone. Par la multiplication du poids de carbone ainsi obtenu par sa chaleur de combustion (8080 calories pour 1^{kg} C), on obtient la perte de chaleur par le charbon non brûlé dans le cendrier.

La quantité de suie et de poussière de charbon est déterminée, dans les gaz de la cheminée, d'une façon tout à fait analogue en les ajoutant et aussi par la méthode indiquée au Chapitre *Analyse des gaz*. Les deux sont portés en compte comme carbone pur.

Pendant toute la durée de l'expérience, il faut de plus, à certains intervalles, déterminer la température et la composition des gaz de combustion qui s'échappent, de même que la température et le degré d'humidité de l'air atmosphérique arrivant au foyer. De la quantité et de la composition du charbon employé se déduit, d'après la composition des gaz de la cheminée, la quantité de ces derniers et de leurs parties constitutives, et de la quantité de ces derniers et de leur valeur comme combustible, la perte de chaleur par leur non-combustion.

(*b*) *Pertes par les substances perdues, solides et fluides.*

La perte de la quantité de chaleur enlevée par ce qui tombe à travers la grille est généralement négligée, car, d'une part, elle n'est pas très importante, et, d'autre part, cette chaleur, comme il

a déjà été dit précédemment, est, au moins en partie, de nouveau utilisée pour le chauffage de l'air nécessaire à la combustion.

La quantité de chaleur enlevée par la suie peut se calculer d'après son poids, sa chaleur spécifique obtenue d'après sa composition et la température des gaz de la cheminée; cette perte est aussi très petite.

La quantité de chaleur enlevée au fourneau par les scories fondues se déduit de leur poids, de la chaleur qu'elles enlèvent par unité de poids, chaleur que l'on détermine calorimétriquement et de la température des matières à fondre que l'on charge au gueulard (surtout de la température de l'air).

(*c*) *Pertes résultant de la sortie à haute température des gaz de la cheminée.*

On calcule la quantité des gaz de cheminée qui s'échappent pendant l'expérience, comme il est dit à (3 *a*), leur teneur en eau d'après le degré d'humidité de l'air et la teneur en hydrogène [1] du combustible et des matières à fondre employées (sous déduction de l'hydrogène libre qui pourrait s'y trouver et de celui des hydrogènes carbonés, des gaz de la cheminée), puis la quantité de l'air atmosphérique arrivé au foyer. D'après ces données, la chaleur spécifique des parties constitutives du gaz et de l'air, ainsi que d'après la température des gaz de la cheminée, après déduction de la quantité de chaleur, calculée d'une façon analogue, amenée au fourneau par l'air de la combustion suivant la température régnante, on calcule la perte de chaleur par le courant de la cheminée.

4. *Détermination de la perte par la conductibilité et le rayonnement, ainsi que par la chaleur employée à échauffer le foyer.*

La perte de chaleur employée au chauffage du foyer disparaît, comme on l'a déjà fait remarquer, dans un chauffage continu; au cas contraire, elle doit être obtenue par la différence entre deux expériences de chauffage, que l'on fait, l'une pendant l'échauffement du foyer, et l'autre après cet échauffement.

La perte par conductibilité et rayonnement s'obtient par la diffé-

---

[1] Avec celui de l'eau hygroscopique.

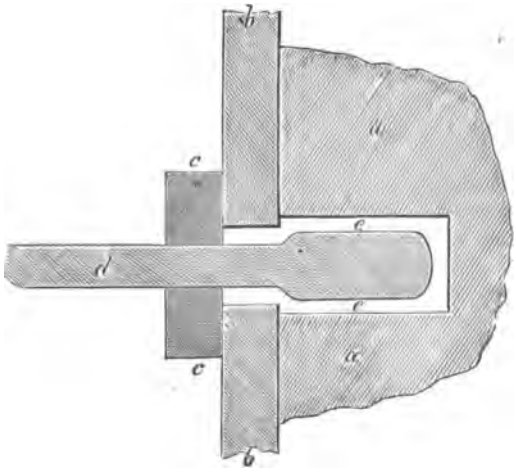
rence entre la chaleur totale produite et la somme de la chaleur rendue utilisable et de toutes les pertes de chaleur dont il a été question précédemment. Pour ces raisons, ces pertes sont très peu exactes, car elles renferment toutes les erreurs des déterminations précédentes.

Remarque. — La température de l'air doit être mesurée dans l'espace qui entoure l'installation de chauffage, et cela aussi près que possible de l'endroit où cet espace va au chauffage, cependant il faut préserver les thermomètres de l'effet de la chaleur rayonnante.

Pour déterminer exactement la quantité d'eau vaporisée, il faut, pour toutes les chaudières qui n'ont pas d'appareil à dessécher la vapeur et surtout qui ne donnent pas de vapeur surchauffée, déterminer la quantité de l'eau entraînée, ce qui se fait, pour le mieux, par une seconde expérience de chauffage, dans laquelle la vapeur s'échappe à la pression atmosphérique.

Pour rendre possible une évaluation directe de la perte de chaleur vers

Fig. 74.



l'extérieur, J. Lowthian Bell (1) a proposé la marche suivante pour les hauts fourneaux :

L'enveloppe en tôle *bb* du fourneau (*fig.* 74) est forée et, dans la ma-

(1) *Sur le développement et l'emploi de la chaleur*, etc.

çonnerie *aa* du fourneau, on perce le trou *ee*; dans cette ouverture on place le thermomètre sensible *d*, qui est muni d'un anneau en fer *cc* de la même épaisseur que le manteau en tôle *bb*. De cette façon, on fait une suite d'observations depuis la hauteur du gueulard jusqu'à la base du fourneau, observations qui sont indiquées dans le Tableau suivant, en même temps que l'état du temps, la température atmosphérique, la direction du vent, l'épaisseur de la paroi du fourneau, etc.

COTÉ DU FOURNEAU, d'après son orientation					N.	E.	S.	O.
TEMPÉRATURE EXTÉRIEURE au moment de l'observation					40° F.	41° F.	45° F.	39° F.
TEMPS					VENT S.E. et violent.	BEAU TEMPS Presque calme comme vent.	BEAU TEMPS. Peu de vent soufflant de ce côté.	TEMPÊTE. Vent S.-E.
DISTANCE à partir de la tuyère.			ÉPAISSEUR de la paroi du fourneau.		TEMPÉRATURES.			
	Pieds	Pouces	Pieds.	Pouces	Degrés F.	Degrés F.	Degrés F.	Degrés F.
En dessous	1	3	4	10	»	»	»	226
En dessus	1	1	4	10	»	»	»	289
»	2	10	4	10	»	»	»	376
»	4	8	4	1,5	279	212	240	280
»	8	5	4	1	268	200	240	274
»	17	4	4	6	181	195	165	184
»	20	3	3	10	180	195	160	184
»	23	1	3	6	179	193	160	180
»	26	0	3	7	176	190	150	174
»	28	11	3	9	167	183	149	168
»	31	10	3	11	158	168	147	160
»	34	8	4	1	151	156	145	151
»	37	7	4	3	145	144	131	139
»	40	6	4	4	137	137	120	136
»	43	4	4	5	130	131	120	130
»	46	3	4	6	127	131	118	128
»	49	2	4	7	123	128	116	125
»	51	0	4	8	121	122	116	120
»	53	11	4	9	120	110	114	114
»	56	9	4	10	116	103	110	112
»	59	8	5	0	113	100	104	110
»	62	7	5	1	103	94	100	110
»	65	6	5	2	100	94	98	107

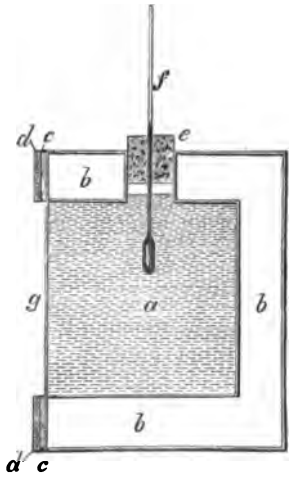
Au-dessus de la hauteur indiquée ici, l'accès était trop difficile, de sorte

que la partie supérieure de la cuve du fourneau n'a pas été soumise aux recherches.

Dans certaines zones se sont montrées des irrégularités sans qu'on puisse en voir la raison; cependant, en général, les résultats sont assez réguliers. Dans la région des tuyères apparaît un effet de refroidissement à l'endroit où le vent entre; puis la température monte encore rapidement à 2 pieds 10 pouces (anglais) au-dessus des tuyères et ensuite tombe de nouveau avec rapidité, ce qui vraisemblablement résulte, dans les hauts fourneaux au coke, de la décomposition qui se fait, surtout à cette hauteur, de l'acide carbonique formé plus bas.

Pour arriver à déterminer la perte de chaleur dans cette surface chauffée

Fig. 75.



si inégalement, on a préparé un calorimètre en cuivre d'une contenance d'eau exacte de 19 litres (41,8 livres anglaises). La *fig.* 75 montre sa disposition. *a* représente la partie remplie d'eau qui, sur cinq côtés, est entourée d'un espace avec de l'air *bb* compris entre des parois doubles, mais sur le sixième côté est laissée libre sur une surface *g* d'exactement 1 pied carré. Au bord de cette partie libre et, en même temps, comme protection de l'intervalle rempli d'air, est adapté un cadre en bois muni de plusieurs couches de flanelle *dd*. La partie extérieure de l'espace à air *bb* est également recouverte de flanelle et tout cela doit servir à empêcher l'accès de la chaleur au calorimètre par tous côtés autres que la surface *g*. Dans l'épais tampon *e* est introduit un thermomètre *f*. Pour l'emploi, cet appareil était tourné vers le fourneau par son côté libre, pressé contre lui, et la flanelle molle se collait ainsi contre la surface de telle façon qu'il ne pouvait pas passer d'air entre la paroi du fourneau et le côté *d*. L'intervalle entre la surface *d* et le

fourneau était d'environ 1 pouce ou un peu plus. A des intervalles variant de deux à six heures, on relevait l'augmentation de température communiquée à l'eau et pour cela on la secouait d'abord, puis la température était lue.

De cette façon, on a constaté qu'une partie de la paroi du fourneau, qui avait une température de 124° F., abandonnait, par heure et par pied carré, $46^{cal},74$. Une seconde partie, à une température de 138° F., abandonnait $55^{cal},4$ par heure et par pied carré; une troisième à 243° F. abandonnait $117^{cal},8$; une quatrième à 289° F. abandonnait $151^{cal},24$. Dans une cinquième recherche, l'appareil est resté pendant 16 heures à la même place et l'eau avait pris la température de la surface à cette place à 2° F. près. Maintenant, pour obtenir le nombre des unités de chaleur de la perte, la température moyenne de la surface de la chemise sur la hauteur de la cuve a été calculée à 138°,5 F., ce qui correspond par pied carré à $55^{cal},5$ de rayonnement de chaleur et, comme la surface de la chemise en question a 4900 pieds carrés, cela donne : $4900 \times 55^{cal},4$..... = $271^{cal},460$ (1)

La surface extérieure entre la cuve et les étalages avec 450 pieds carrés et 18^{cal} donne..... 53 ,100

La surface extérieure entre les étalages et le creuset a 321 pieds carrés et $151^{cal},25$ et donne par conséquent..... 48 ,551

Ensemble..... $373^{cal},111$

par heure, ou, comme on produit 2 tonnes de fonte par heure, une perte de chaleur, par la conductibilité et le rayonnement, de $186^{cal},555$ par tonne de fonte obtenue.

Pour faire les choses strictement, on devrait encore calculer la perte de chaleur par le sol et les changements de temps, mais les données nécessaires manquent pour cela et, en conséquence, on ne s'en occupera pas davantage.

Enfin, il ne reste plus que quelques mots à dire sur les déterminations de température. Pour les basses températures (jusqu'à 400° C.) on se sert avec avantage du thermomètre à mercure et hydrogène. Pour éviter qu'il ne se brise, on doit l'introduire très lentement dans l'ouverture faite dans ce but et ainsi l'échauffer lentement. Jusqu'à 800° C., on peut se servir du thalpotassimètre, sur la disposition duquel, malheureusement, on ne sait rien. Le pyromètre de résistance de Siemens est aussi très recommandable. On peut aussi très bien se servir, pour les déterminations de température, du calorimètre décrit par C. H. Schneider ou des alliages métalliques de Prinsep.

(1) Ici on entend les calories ordinaires. On prend donc pour unité la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° C. la température de 1^{lit} d'eau.

Comme exemple, on peut prendre l'étude du chauffage d'une chaudière employée pour convertisseur de Bessemer.

Données de l'expérience.

Durée de l'expérience 23 heures.

Dans la durée de l'expérience il y a 4 charges et 4 pauses. Le chauffage forcé pour chaque charge est de 1 heure et demie; le reste du temps est porté en compte pour les pauses.

Dans les 23 heures d'observation, on a brûlé 1540^{kg} de charbon et vaporisé 7110^{lit} d'eau; la vaporisation pour 1^{kg} de charbon est donc de $\frac{7110}{1540} = 4^{lit},62$.

Température de l'eau d'alimentation en moyenne, d'après 6 observations = 12° C. Pression de la vapeur en moyenne, d'après 16 observations : $4^{atm},3$ de surpression, ce qui correspond à une température d'ébullition de 153°,7 C.

Des 1540^{kg} de charbon on a réuni 226^{kg} de résidus qui, d'après l'analyse, consistent en 72,79 pour 100 de C et 27,21 pour 100 de cendres. La perte de carbone dans le cendrier est donc, pour 1^{kg} de charbon brûlé, de $0^{kg},0335$.

Température de l'air arrivant au foyer = 19°,4 C.

Degré d'humidité de l'air arrivant au foyer = 1,36 pour 100 en poids.

Température des gaz de la cheminée, en moyenne d'après 30 observations, calculée d'après les valeurs du temps : 285° C.

Analyse du combustible (Menu de Fohnsdorf).

Carbone	57,49	pour 100	
Hydrogène	1,81	»	
Azote	0.37	»	
Eau combinée chimiquement	19,36	»	31,41 E.
» hygrométrique	12,05	»	
Cendre	8,92	»	
Soufre combustible	0,89	»	

$$\text{Effet calorifique absolu} = \frac{8,080\,C + 34,462\,H + 25.00\,S - 6.37\,E}{100} = 5091^{cal}.$$

$$\text{Valeur théorique de vaporisation} = \frac{5091}{636} = 7,99.$$

Quantité d'air nécessaire théoriquement pour la combustion complète de 1^{kg} de charbon : $7^{kg},36$.

Analyse des gaz de la cheminée.

Pauses.	CO.	CO^2.	Air.	Az.	NOMBRE d'heures.	CO.	CO^2.	Air.	Az.
De 3^h à $7^h 30^m$	0,0	3,6	83,3	13,1 × 4,5 =	0,0	16,2	374,9	58,9
» 9 » 1 30	0,0	6,2	69,0	24,8 × 4,5 =	0,0	27,9	310,5	111,6
» 3 » 7 30	0,0	5,9	70,0	24,1 × 4,5 =	0,0	26,6	315,0	108,4
» 9 » 1 (On n'a pas fait d'analyse.)								
				13,5	0,0	70,7	1000,4	278,9
						13,5		

Composition moyenne des gaz de la cheminée pendant les arrêts :

Oxyde de carbone	0,0
Acide carbonique	5,24
Air atmosphérique	74,10
Azote	20,66

Charges.	CO.	CO^2.	Air.	Az.	NOMBRE d'heures.	CO.	CO^2.	Air.	Az.
De 2^h — 3^h	0,8	12,4	38,6	48,2 × 1,0 =	0,8	12,4	38,6	48,2
» $7\frac{1}{2}$ — 9	1,2	10,7	38,3	49,8 × 1,5 =	1,8	16,1	57,4	74,7
» $1\frac{1}{2}$ — 3	0,4	9,7	46,2	43,7 × 1,5 =	0,6	14,6	69,3	65,5
» $7\frac{1}{2}$ — 9	0,1	10,5	50,5	38,9 × 1,5 =	0,2	15,8	75,7	58,3
				5,5	3,4	58,9	241,0	246,7
						5,5		

Composition moyenne des gaz de la cheminée pendant les charges :

Oxyde de carbone	0,62
Acide carbonique	10,71
Air atmosphérique	43,82
Azote	44,85

Calcul de la moyenne générale.

3,4	58,9	241,0	246,7
0,0	70,7	1000,4	278,9
3,4	129,6	1241,4	525,6

En divisant ces nombres par 19, on obtient la composition moyenne en volumes pour 100 des gaz secs de la cheminée pendant toute la durée de l'expérience :

Oxyde de carbone	0,18
Acide carbonique	6,82
Air atmosphérique	65,34
Azote	27,66

Calcul de la perte par la cheminée.

	Parties en volumes.	Poids du litre en grammes.	Parties en poids.	
CO.....	0,18 ×	1,2515 =	0,2253,	dont 0,0966 C
CO^2.....	6,82 ×	1,9666 =	13,4022,	» 3,6551 C
Air atmosphérique	65,34 ×	1,2936 =	84,5238,	
Az.....	27,66 ×	1,2566 =	34,7576,	
		Ensemble.....		3,7517 C

Dans 1^{kg} de houille, sont contenus.... $0^{kg},5749$ de carbone.
Desquels vont au cendrier..... $0^{kg},0334$ »

Il reste donc dans les gaz de la cheminée $0^{kg},5415$ de carbone.

3,7517 : 0,0966 = 0,5415 : x; x = 0,0139 de C dans CO
3,7517 : 3,6551 = 0,5415 : x; x = 0,5276 de C dans CO^2
} pour 1^{kg} de houille brûlée.

0,5415 de C

C : CO
3 : 7 = 0,0139 : x $x = 0^{kg},0324$ CO

C : CO^2
3 : 11 = 0,5276 : x $x = 1^{kg},9342$ CO^2

C : Air
3,7517 : 84,5238 = 0,5415 : x; $x = 12^{kg},1997$ air atmosphérique

C : Az
3,7517 : 34,7576 = 0,5415 : x; $x = 5^{kg},0167$ Az

} Pour 1^{kg} de houille brûlée.

Teneur en eau du gaz de la cheminée :

1° Eau provenant de la houille..... $0^{kg},3141$
2° » par la combustion de l'hydrogène disponible : 0,0181 × 9 = $0^{kg},1627$
3° » provenant de l'air arrivant au foyer :

Az : Air

77 : 100 = 5,0167 : x; $x = 6^{kg},52$ quantité nécessaire d'air.
$12^{kg},20$ excès d'air.
$18^{kg},72$ en totalité.

100 parties en poids d'air consistent en { 98,74 d'air sec, 1,26 d'humidité.

98,74 : 1,26 = 18,72 : x; $x = 0^{kg},2389$

Vapeur d'eau en totalité..... $0^{kg},7157$

	kg	Chaleur spécifique		Capacité de chaleur.
CO	0,0324	× 0,246	=	0,0030
CO^2	1,9342	× 0,216	=	0,4178
Air atmosphérique	12,1997	× 0,238	=	2,9035
Az	5,0167	× 0,244	=	1,2241
Vapeur d'eau	0,7159	× 0,481	=	0,3443
	Somme			4,8977

Capacité de chaleur de l'air qui arrive :

	kg	Chaleur spécifique		Capacité de chaleur.
Air sec	18,72	× 0,238	=	4,4554
Vapeur d'eau	0,24	× 0,481	=	0,1154
				4,5708

Perte par la cheminée.

	Capacité pour la chaleur.	°C.		Calories.	
Dans les gaz de la cheminée	4,898 ×	285	=	1395,9	Δ = 1307,2
Amené par l'air	4,571 ×	19,4	=	88,7	

Perte par la formation de gaz oxyde de carbone.

kg	Chaleur de combustion.			
0,0324 ×	2403	.....	=	77,9

Perte par la chute de carbone dans le cendrier.

kg	Chaleur de combustion.			
0,0335 ×	3080	.....	=	270,7

Chaleur dans la vapeur produite.

Chaleur de vaporisation × [606,5 + 0,305 × (T − t)]

4,62 × [606,5 + 0,305 × (153,7 − 12)] = 2963,2

= 4619,0

Perte par rayonnement.

5091 − 4619 = 472 calories.

Division de la chaleur en pour cent de la houille employée.

En vapeur	$\frac{2963,2 \times 100}{5091}$	= 58,20	rendu utilisable.
Perte par la cheminée.....	$\frac{1307,2 \times 100}{5091}$	= 25,68	41,80 de perte totale.
» » la formation de CO.	$\frac{77,9 \times 100}{5091}$	= 1,53	
» » la chute des cendres.	$\frac{270,7 \times 100}{5091}$	= 5,32	
» » le rayonnement.....	$\frac{472 \times 100}{5091}$	= 9,27	
			100,00

On trouvera d'autres exemples dans le *Journal de la Société des chaudières à vapeur* et la *Technologie de la chaleur et de l'eau* de Schwackhœfer.

Dans l'examen des générateurs à gaz, il faut déterminer les points suivants (¹) :

1° Composition moyenne de la houille et du résidu;

2° Composition moyenne du gaz;

3° Quantité de ce gaz, calculée d'après les analyses;

4° Température du gaz à sa sortie et à l'endroit où on l'emploie;

5° Quantité et composition de la condensation (d'ordinaire faible par rapport au gaz).

La perte de chaleur par rayonnement et conductibilité est faible dans le générateur lui-même, dès que celui-ci est amené à l'état de marche permanente; par contre, la perte peut être très notable dans les conduites souvent très longues.

La hauteur d'où l'on jette le combustible et la grosseur de ses morceaux, de même que l'arrivée de l'air, sont ici de la plus haute importance. La zone de réduction doit être aussi grande que pos-

(¹) D'après de bienveillantes communications privées du professeur F. Schwackhœfer.

sible, ce qui est exprimé par le rapport $\frac{CO^2}{CO}$. De plus, la grandeur du générateur joue un grand rôle, et cette grandeur dépend de la qualité de la houille employée et de la quantité de chaleur à produire dans l'unité de temps.

La perte de chaleur dépend beaucoup de la combustion plus ou moins complète dans le générateur; on la calcule d'après la composition du gaz.

X. — BILAN DU HAUT FOURNEAU.

Pour l'établissement d'un bilan de haut fourneau, on a les mêmes bases que pour l'examen des chaufferies. Les méthodes qui peuvent être employées pour obtenir les données d'observation nécessaires ont déjà été décrites dans ce qui précède, de sorte que le plus pratique est d'expliquer toute la marche par un exemple (1).

A. — Données nécessaires pour établir le bilan.

Dans une semaine d'expériences, on a

chargé au gueulard.	Minerai	2496	quint.
	Fer de lavage	60	»
	Castine (calcaire)	261	»
	Charbon de bois	1074,8	»
et l'on a obtenu	Fonte	1146	»
	Laitier	646	»
	Poussière de gueulard (sèche)	32,75	»
	Fer de lavage	60	»

Température du vent (en moyenne)	350° C.
Pression du vent (en moyenne)	60mm de colonne d'eau.
Diamètre des tuyères	55mm.
Température des gaz du gueulard (en moy.)	127° C.
Teneur en humidité du vent	0,87 pour 100 en poids.
Température de l'air	17° C.
État barométrique	710mm.

(1) *Chemiker Zeitung*, 1885.

Les matériaux dont il est question ci-dessus avaient la composition suivante :

PARTIES CONSTITUTIVES.	MINERAI	CALCAIRE	LAITIER.	POUSSIÈRE de gueulard.	CHARBON de bois.
Potasse	»	»	»	0,85	0,10
Soude	»	»	»		0,06
Chaux	0,92	54,08	26,25	6,35	0,79
Magnésie	4,72	0,60	16,07	3,39	0,17
Oxydule de fer	20,27	»	5,56	16,59	»
Oxyde de cuivre	41,18	»	»	40,50	0,01
Alumine	2,11	0,16	7,07	2,95	»
Oxyde rouge de manganèse	2,80	»	3,89	2,98	»
Oxyde de fer	0,076	»	0,13	0,06	»
Silice	12,85	0,44	39,99	13,75	0,47
Acide sulfurique	0,288	0,03	1,04	0,30	0,03
Acide phosphorique	0,228	0,03	0,007	0,072	0,05
Acide carbonique	2,32	43,15	»	6,79	0,63
Eau	12,50	1,58	»	»	10,25
Carbone	»	»	»	4,75	86,25
Azote	»	»	»	»	0,52
Hydrogène disponible	»	»	»	»	1,01
Totaux	100,062	100,07	100,007	99,872	100,34

Fonte (et fer de lavage) :

Fer	91,761	
Carbone combiné	0,892	3,692
Graphite	2,800	
Silicium	1,800	
Soufre	0,018	
Phosphore	0,042	
Manganèse	2,650	
Cuivre	0,037	
	100,000	

Composition moyenne des gaz du gueulard :

	Volumes pour 100.		Poids moléculaire.		Parties en poids.
Acide carbonique.....	8,5	×	44	=	374,0
Oxygène....	0,4	×	32	=	12,8
Oxyde de carbone	28,1	×	28	=	786,8
Méthane.....	0,8	×	16	=	12,8
Hydrogène.....	7,1	×	2	=	14,2
Azote.....	55,1	×	28	=	1542.8
Totaux.....	100,0				2743,4

B. — Calcul pour 100^q de fonte.

Pour obtenir 100^q de fonte, on a chargé au gueulard :

Minerai..... $= \frac{100 \times 2496}{1146} = 216^q,18$

Calcaire..... $= \frac{100 \times 261}{1146} = 22\ ,77$

Charbon..... $= \frac{100 \times 1074,8}{1146} = 93\ ,78$

Fer de lavage..... $= \frac{100 \times 60}{1146} = 5\ ,23$

Ensemble..... $337^q,96$

Pour 100^q de fonte on obtient :

Fonte..... $100^q,00$

Fer de lavage..... $= \frac{100 \times 60}{1146} = 5\ ,23$

Laitier ..... $= \frac{100 \times 646}{1146} = 56\ ,40$

Poussière de gueulard $= \frac{100 \times 32,75}{1146} = 2\ ,85$

Ensemble..... $164^q,48$

En conséquence, pour 100q de fonte obtenue, il est entré du lit de fusion dans les gaz du gueulard 337,96 — 164,48 = 173q,48.

Pour 100q de fonte obtenue, on charge au gueulard (en déduisant le fer du lavage) :

PARTIES CONSTITUTIVES.	MINERAI.	CALCAIRE.	CHARBON de bois.	SOMME.
	q	q	q	q
Potasse	»	»	0,097	0,097
Soude	»	»	0,056	0,056
Chaux	1,981	12,314	0,739	15,034
Magnésie	10,198	0,137	0,158	10,443
Oxydule de fer	43,765	»	»	43,765
Oxyde de fer	88,925	»	0,004	88,929
Alumine	4,562	0,036	»	4,598
Oxyde rouge de manganèse	6,046	»	»	6,046
Oxyde de cuivre	0,124	»	»	0,124
Silice	27,677	0,100	0,070	27,847
Acide sulfurique	0,623	0,007	0,026	0,656
Acide phosphorique	0,061	0,007	0,049	0,117
Acide carbonique	5,010	9,824	0,636	15,471
Eau	26,984	0,360	9,581	36,925
Carbone	»	»	80,624	80,624
Azote	»	»	0,487	0,487
Hydrogène disponible	»	»	0,947	0,947
Ensemble	215,956	22,786	93,474	332,216
A ajouter le fer de lavage comme ci-dessus				5,23
Total				337,446

On a obtenu :

Fonte	100q,00
Fer de lavage	5 ,23
Ensemble	105q,23
De là, il faut déduire le fer de lavage chargé au gueulard	5 ,23
Il reste en fonte obtenue	100q,00

qui contient :

Fer	91q,761
Carbone	3 ,692
Silicium	1 ,800
Soufre	0 ,018
Phosphore	0 ,042
Manganèse	2 ,650
Cuivre	0 ,037
	100q,000

En outre, on a obtenu (pour 100q de fonte produite) :

PARTIES CONSTITUTIVES.	LAITIER.	POUSSIÈRE du gueulard.	TOTAUX.
	q	q	q
Potasse	»	0,024	0,024
Soude	»		
Chaux	14,801	0,181	14,982
Magnésie	9,061	0,112	9,173
Oxydule de fer	3,121	0,472	3,593
Oxyde de fer	»	1,154	1,154
Alumine	3,986	0,084	1,070
Oxyde rouge de manganèse	2,193 (1)	0,090	2,283
Oxyde de cuivre	0,063	0,002	0,075
Silice	22,547	0,391	22,938
Acide sulfurique	0,586 (2)	0,009	0,595
Acide phosphorique	0,004	0,002	0,006
Acide carbonique	»	0,194	0,194
Carbone	»	0,135	0,135
Totaux	56,372	2,850	59,222
Ajouter la production en fonte et en fer de lavage			105,23
		Total	164,452

(1) A l'état d'oxydule, il faut donc ajouter ici 0q,164 d'oxygène, pour donner Mn^3O^4.

(2) En partie existant à l'état de soufre, dans le sulfure de calcium.

C. — Calcul de la composition des gaz du gueulard.

PARTIES CONSTITUTIVES.	CHARGE au gueulard pour obtenir 100q de fonte (1).	RÉSIDU dans le laitier et la poussière de gueulard.	DIFFÉRENCE pour la fonte et les gaz du gueulard.
	q	q	q
Potasse	0,097	0,024 (2)	0,097
Soude	0,056		0,032
Chaux	15,034	14,982	0,052
Magnésie	10,493	9,173	1,320
Oxydule de fer	43,765	3,593	40,172
Oxyde de fer	88,929	1,154	87,775
Alumine	4,598	4,070	0,528
Oxyde rouge de manganèse	6,046	2,283	3,723 (3)
Oxyde de cuivre	0,124	0,075	0,049
Silice	27,847	22,938	4,909
Acide sulfurique	0,656	0,595	0,061 (3)
» phosphorique	0,117	0,006	0,111
» carbonique	15,471	0,194	15,277
Eau	36,925	»	36,925
Carbone	80,624	0,135	80,489
Azote	0,487	»	0,487
Hydrogène disponible	0,947	»	0,947
Totaux	332,216	59,222	272,954

(1) A l'exclusion du fer de lavage.
(2) Compté comme soude, dans ce qui suit, à cause de son peu d'importance.
(3) Voyez les observations au Tableau précédent.

CORPS CONTENUS DANS LA FONTE produite et combinée dans le lit de fusion.	QUANTITÉ d'oxygène combiné.	NATURE de la combinaison et quantités.
	q	q
61q,443 } 91q,761 de fer	26,332	87,775 Fe^2O^3
30 ,318 }	8,663	38,981 FeO
3 ,692 de carbone	»	3,692 C
1 ,800 de silicium	2,057	3,857 SiO^2
0 ,016 de soufre	0,027	0,045 SO^3
0 ,042 de phosphore	0,054	0,095 Ph^2O^5
2 ,650 de manganèse	1,028	3,678 Mn^3O^4
0 ,037 de cuivre	0,009	0,046 CuO
99q,998	38,170	138,170

Si l'on fait la différence entre ces quantités et celles du Tableau précédent, on a le Tableau suivant :

PARTIES CONSTITUTIVES.	FONTE ET GAZ du gueulard (avant-dernier Tableau.)	CE QUI SE PARTAGE ENTRE : La fonte (dernier Tableau.)	Les gaz du gueulard.
Potasse	0,097	»	0,097
Soude	0,032	»	0,032
Chaux	0,052	»	0,052
Magnésie	1,320	»	1,320
Oxydule de fer	40,172	38,981	1,191
Oxyde de fer	87,775	87,775	»
Alumine	0,528	»	0,528
Oxyde rouge de manganèse	3,723	3,678	0,085 (1)
Oxyde de cuivre	0,049	0,046	0,003
Silice	4,909	3,857	1,052
Acide sulfurique	0,061	0,045	0,016 (2)
» phosphorique	0,111	0,096	0,015
» carbonique	15,277	»	15,277
Eau	36,925	»	36,925
Carbone	80,489	3,692	76,797
Azote	0,487	»	0,487
Hydrogène disponible	0,947	»	0,947
Totaux	272,954	138,170	134,824

(1) Devait, d'après ce qui a été dit, être 0,164 d'oxygène.

(2) Est de l'oxygène, car une partie du soufre se trouve dans le laitier comme sulfure de calcium.

Si l'on pense qu'il est très difficile de déterminer exactement la quantité de poussière de gueulard et même celle du laitier produit, de même que d'obtenir un échantillon moyen exact pour l'analyse, cette concordance est très satisfaisante.

Dans 100^{lit} de gaz du gueulard on a trouvé $0^{gr},0287$ de cyanogène. Il y a donc, pour 100^{q} de fonte obtenue, $0^{q},154$ de cyanure de potassium, dans lequel sont contenus :

Potassium....	$0^{q},088$
Carbone.....	0,033
Azote.....	0,033
Ensemble..	$0^{q},154$

Donc, il provient de la potasse caustique (de la formation du KCy) $0^{q},022$ d'oxygène dans le gaz du gueulard.

Carbone du gaz du gueulard :

$$76,797 - 0,033 = 76,764 \text{ de la houille.}$$
$$4,166 \text{ de } CO^2.$$
$$80,930$$

La composition élémentaire des gaz du gueulard se déduit de leur composition en pour 100 en volume, comme il suit :

GAZ.	VOLUMES pour 100.	PARTIES EN VOLUME :			
		C^2.	O^2.	H^2.	Az^2.
CO^2	8,5	4,25	8,5	»	»
O^2	0,4	»	0,4	»	»
CO	28,1	14,05	14,5	»	»
CH^4	0,8	0,40	»	1,60	»
H^2	7,1	»	»	7,10	»
Az^2	55,1	»	»	»	55.1
	100,0	18,70	22,95	8,10	55,1

De là se calcule la composition élémentaire des gaz du gueulard en parties en poids de la façon suivante :

	Volume pour 100.		Poids moléculaire.		Parties en poids.
Carbone	18,70	×	24	=	448,8
Oxygène	22,95	×	32	=	734,5
Hydrogène	8,70	×	2	=	17,4
Azote	55,10	×	28	=	1542,8
	105,45				2743,5

De là et du nombre ci-dessus pour la teneur en carbone des gaz du gueulard se déduit la quantité en parties élémentaires des gaz du gueulard pour obtenir 100q de fonte :

Carbone dans les gaz du gueulard, comme ci-dessus $= 80^q,930$

Oxygène » » $= \frac{734,5 \times 80,930}{448,8} = 144,125$

Hydrogène » » $= \frac{17,4 \times 80,930}{448,8} = 3,316$

Azote » » $= \frac{1542,8 \times 80,930}{448,8} = 277,980$

$506^q,351$

Il provient de la charge au gueulard :

Carbone comme ci-dessus	80q,930
Oxygène de la formation du cyanure de potassium.	0,022
» » de la fonte	38,170
» de MnO	0,164
» de CO^2 du calcaire	11,111
Oxyène total	49q,467
Hydrogène disponible de la houille	0,947
Azote = 0,487 — 0,033	= 0,454

On trouve ainsi :

PARTIES constitutives.	PROVENANCE. Lits de fusion.	Décomposition de H^2O.	Air de la soufflerie.	TOTAL.	D'APRÈS l'analyse.	DIFFÉRENCE.
	q	q	q	q	q	
Carbone	80,930	»	»	80,930	80,930	»
Oxygène	49,467	18,752	82,897	151,116	144,125	— 6,991
Hydrogène	0,947	2,369	»	3,316	3,316	»
Azote	0,454	»	277,526	277,980	277,980	»
Totaux	131,798	21,121	360,423	513,342	506,351	— 6,991

Dans la différence pour l'oxygène s'ajoutent toutes les erreurs des déterminations isolées; cette différence est du reste à peu près aussi grande que celle obtenue par J. L. Bell (*Développement et emploi de la chaleur dans les hauts fourneaux à fer*).

Ainsi la composition complète des gaz s'échappant du gueulard, pour 100q de fonte produite, s'établit comme il suit :

Carbone		80q,930
Oxygène		151,116
Hydrogène		3,316
Azote		277,980
Eau du lit de fusion	36q,925	
» du vent : $\frac{360,423 \times 0,87}{100} =$	3,136	
	40q,061	
A déduire l'eau décomposée	21,121	
Il reste	18,940	18,940
		532q,282

ou, en parties constitutives :

	q	q	q	
Acide carbonique.	67,432 avec	18,391 de C et	49,091 d'O,	
Oxyde de carbone	141,860	60,797 »	81,063 »	
Méthane.....	2,308	1,731 »		0,577 d'H,
Hydrogène.....	2,739			2,739 »
Azote.....	207,636	207,636 d'Az,		
Air.....	91,356	70,344 »	21,012 »	
Eau.....	18,940		16,836 »	2,104 »
	532,271			

La quantité de vent insufflée pèse 360q,423; mais comme 1lit d'air, à 0° C., 760 millimètres de pression barométrique et 45° de latitude, pèse 1gr,293052, cela fait un volume d'air (sous les conditions ci-dessus) de $\frac{360423}{1,293052} = 2787^{mc}$, ou, comme un quintal de fonte est produit toutes les 8min,8, par minute $\frac{278,84}{8,8} = 31^{mc},67$.

Les 360q,423 d'air insufflé contenaient $\frac{360,423 \times 0,87}{100} = 3^{q},136$ de vapeur d'eau. Le volume de la quantité de gaz de gueulard correspondant à 100q de fonte se calcule d'une façon analogue à la quantité de vent employée et l'on obtient :

Acide carbonique.	$= \frac{6743,2}{1,965}$	=	3431,6 mc
Oxyde de carbone.	$= \frac{1418,6}{1,250}$	=	11348,8
Méthane.....	$= \frac{230,8}{0,715}$	=	322,8
Hydrogène.....	$= \frac{273,9}{0,0895}$	=	3060,3
Azote.....	$= \frac{20763,6}{1,254}$	=	16557,9
Air.....	$= \frac{9135,6}{1,293}$	=	7065,4
			41787,8 mc à 0° C. et 760mm

ou $1,06222 \times 41\,787,8 = 43\,587^{mc},8$ à 17° C. et 760mm ou $46\,689^{mc},2$ à 17° C. et 710mm de hauteur barométrique.

D. — Calcul de la chaleur.

1. *Quantité de chaleur apportée par le vent.*

			Capacité pour la chaleur.
36042,3 kg	(air sec) × 0,238	(chaleur spécifique)	= 8578,8674 cal
313,6	(vapeur d'eau) × 0,481	»	= 150,8416
		Total...	= 8729,7090 × 350° C.
			= 3055398cal,2.

2. *Quantité de chaleur apportée par les matières chargées au gueulard.*

			Capacité pour la chaleur.
Minerai.....	21618 kg × 0,160	(chaleur spécifique)	= 2318,880 cal
Calcaire.....	2277 × 0,210	»	= 478,170
Houille.....	9378 × 0,241	»	= 2260,098
Fer de lavage...	523 × 0,130	»	= 67,900
		Total.	= 5125,138 × 17° C.
			= 87 177cal,3.

3. *Quantité de chaleur formée par les réactions chimiques dans le haut fourneau.*

Ces chiffres ne peuvent certes pas être déterminés très exactement, car on ne connaît pas certaines chaleurs de formation (comme celle des silicates de Mn^3O^4, etc.). Les chaleurs de formation des silicates sont certainement petites, nous pouvons donc les négliger sans erreur importante; dans ce qui suit, nous considérons la chaleur de formation de Mn^3O^4 comme égale à celle de Fe^3O^4.

14,3 kg de KCy donnent par leur formation.....	$\frac{33915 \times 14,3}{65,1}$ (1) =	7449,9 cal
1839,1 de charbon donnent par la formation de CO^2.....	18391 × 8080 (2) =	14859928,0
6079,7 de charbon donnent par la formation de CO...	6079,7 × 2473 (2) =	15041098,1
173,1 de charbon donnent par la formation de CH^4.....	$\frac{230,8 \times 22000}{16}$ (3) =	31735,0
	Total.....	29940211,0

(1) 33915 = Chaleur de formation de 65kg,1 de cyanure de potassium.
(2) 2473 et 8080 sont les quantités de chaleur développées dans la formation de CO, CO^2, avec 1kg de C.
(3) 22000 est la chaleur de formation de 16kg de CH^4.

4. *Quantité de chaleur employée par les réactions chimiques dans le haut fourneau.*

Pour la décomposition de

$11^{kg},0$ de K^2O	$\frac{11 \times 140000}{94}$	=	$16383^{cal},0$
8777,5 de Fe^2O^3	$6144,3 \times 1887$	=	1216014,1
3898,1 de FeO	$3031,8 \times 1258$	=	3814004,4
385,7 de SiO^2	$180,0 \times 7830$	=	1409400,0
4,5 de SO^3	$\frac{4,5 \times 103230}{32}$	=	14491,7
367,8 de Mn^3O^4	$102,8 \times 4134$	=	424875,2
4,6 de CuO	$0,9 \times 2394$	=	2154,6
2112,1 de H^2O	$236,9 \times 34180$	=	8097242,0
2684,6 de $CaCo^3$	$\frac{2684,6 \times 42490}{100}$	=	1140686,5
661,5 de $MgCO^3$ (1)	$\frac{661,5 \times 42490}{84}$	=	334493,2

Pour la réduction de

$235^{kg},7$ de Mn^3O^4 en MnO ..	$\frac{2435,7 \times 53200}{232}$	=	54084,4
	Ensemble	=	16521892,4

5. *Perte de chaleur par la fonte et les laitiers.*

Fonte :	$10523^{kg},0 \times 310$ (chaleur de fusion) (2)	=	$3262130^{cal},0$
Laitier :	$5640,0 \times 440$ »	=	2481600,0
	Total.....	=	5743730,0

6. *Perte de chaleur par la poussière du gueulard.*

kg		Chaleur spécifique (3).		Température.		cal
285,0	×	0,175	×	350	=	24456,3

(1) La chaleur de formation de $MgO + CO^2$ est supposée égale à celle de $CaO + CO^2$.

(2) Rinmann, *Uebersicht der k. Akademie der Wissenschaften, Abhandlungen*, 1865, p. 327.

(3) Calculée d'après la composition.

7. *Perte de chaleur par les gaz du gueulard.*

	kg	Chaleur spécifique.	Capacité pour la chaleur.
CO^2....	6743,4	× 0,216	= 1456,5312
CO.....	14186,0	× 0,246	= 3489,7560
CH^4....	230,8	× 0,593	= 136,8645
H^2.....	275,9	× 3,490	= 933,4110
Az^2.....	20763,6	× 0,244	= 5065,3184
Air.....	9135,6	× 0,238	= 2174,2728
Eau....	1894,6	× 0,481	= 911,0140
		Total....	= 14164,1678

Capacité pour la chaleur.		Température.		Quantité de chaleur.
14167,1678	×	127	=	1 799 230cal,3

APPENDICE.

I. — POIDS ATOMIQUES.

CORPS ÉLÉMENTAIRES.		D'APRÈS F. W. Clarke.	D'APRÈS Lothar Meyer et K. Seubert.	MOYENNE.
Aluminium	*Al*	27,01	27,04	27,025
Antimoine	*Sb*	119,96	119,6	119,81
Argent	*Ag*	107,675	107,66	107,667
Arsenic	*As*	74,92	74,9	74,91
Azote	*Az*	14,021	14,01	14,015
Baryum	*Ba*	136,76	136,86	136,81
Bismuth	*Bi*	207,52	207,5	207,51
Bore	*B*	10,94	10,9	10,92
Brome	*Br*	79,77	79,76	79,765
Cadmium	*Cd*	111,84	111,7	111,77
Cæsium	*Cs*	132,58	132,7	132,64
Calcium	*Ca*	39,99	39,91	39,95
Carbone	*C*	11,974	11,97	11,972
Cérium	*Ce*	140,42	141,2	140,81
Chlore	*Cl*	35,37	35,37	35,37
Chrome	*Cr*	52,01	52,45	52,23
Cobalt	*Co*	58,89	58,6	58,745
Cuivre	*Cu*	63,17	63,18	63,175
Didyme	*Di*	144,57	145,00	144,785
Erbium	*Eb*	165,89	166	169,945
Étain	*Sn*	117,70	117,35	117,525
Fer	*Fe*	55,91	55,88	55,895
Fluor (monovalent)	*F'*	18,98	19,06	19,02
» (bivalent)	*F''*	37,96	38,12	38,04
Gallium	*Ga*	68,85	69,9	68,875
Glucinium	*Gl*	9,085	9,08	9,083
Hydrogène	*H*	1	1	1
Indium	*In*	113,40	113,4	113,40
Iode	*I*	126,56	126,54	126,55
Iridium	*Ir*	192,65	192,5	192,575
Lanthane	*La*	138,53	138,5	138,515
Lithium	*Li*	7,007	7,01	7,009
Magnésium	*Mg*	23,96	23,94	23,95
Manganèse	*Mn*	53,91	54,8	54,355
Mercure	*Hg*	199,71	199,8	199,755
Molybdène	*Mo*	95,53	95,9	95,715
Nickel	*Ni*	57,93	58,6	58,265
Niobium	*Nb*	93,81	93,7	93,75
Or	*Au*	196,16	196,2	196,18

CORPS ÉLÉMENTAIRES.		D'APRÈS F. W. Clarke.	D'APRÈS Lothar Meyer et K. Seubert.	MOYENNE.
Osmium		198,49	195	196,745
Oxygène	*O*	15,963	15,96	15,962
Paladium	*Pd*	105,74	106,2	106,02
Phosphore	*Ph*	30,96	30,96	30,96
Platine	*Pt*	194,415	194,3	194,357
Plomb	*Pb*	206,47	206,39	206,43
Potassium	*K*	39,02	39,03	30,025
Rhodium	*Rh*	104,06	104,1	104,07
Rubidium	*Rb*	85,25	85,2	85,23
Ruthénium	*Ru*	104,22	103,5	103,81
Scandium	*Sc*	43,98	43,97	43,963
Sélénium	*Se*	78,80	78,87	78,835
Silicium	*Si*	28,20	28,0	28,10
Sodium	*Na*	22,998	22,995	22,9965
Soufre	*S*	31,984	31,98	31,982
Strontium	*Sr*	87,37	87,3	87,335
Tantale	*T*	182,14	182	132,07
Tellure	*Te*	127,96	127,7	127,83
Thallium	*Tl*	203,72	203,7	203,71
Thorium	*Th*	233,41	231,96	232,685
Titane	*Ti*	49,85	50,25	50,05
Tungstène	*Tg*	183,61	183,6	183,605
Uranium	*Ur*	238,48	239,8	239,14
Vanadium	*V*	51,26	51,1	51,18
Ytterbium	*Yb*	172,76	172,6	172,68
Yttrium	*Yt*	89,82	89,6	89,71
Zinc	*Zn*	64,90	64,88	64,89
Zirconium	*Zr*	89,37	90,4	89,885

Les chiffres ci-dessus représentent les valeurs moyennes. Ceux de la deuxième colonne sont calculés par F. W. Clarke (*Constants of nature*, 1882), ceux de la troisième par Lothar Meyer et K. Seubert (*Les poids atomiques des corps élémentaires*, 1883); la quatrième contient les moyennes des deux précédentes. D'après L. Meyer et K. Seubert, les erreurs possibles dans les chiffres représentant les poids atomiques sont :

De moins de 0,05 pour : le brome, le chlore, l'iode, le potassium, le carbone, le sodium, l'oxygène, le soufre, l'argent, l'azote;

D'environ 0,1 pour : le plomb, le bore, le calcium, le fer, le

fluor, le lithium, le phosphore, le platine, le rubidium, le vanadium;

Jusqu'à 0,5 pour : l'aluminium, l'arsenic, le baryum, le glucynium, le cæsium, le gallium, l'indium, l'iridium, le cadmium, le cuivre, le molybdène, le mercure, le sélénium, le strontium, le tungstène;

De 0,5 à 1,0 pour : le chrome, l'or, le cobalt, le magnésium, le manganèse, le nickel, le palladium, le rhodium, le ruthénium, le silicium, le tellure, le zinc;

Éventuellement de plusieurs unités pour : l'antimoine, le cérium, le didyme, l'erbium, le lanthane, le niobium, l'osmium, le tantale, le thallium, le thorium, le titane, l'uranium, le bismuth, l'ytterbium, l'yttrium, l'étain, le zirconium.

II. — ALLIAGES DE PRINSEP.

A. ALLIAGES D'ARGENT ET D'OR.

100	pour	100 Argent.	—	pour	100 Or.	Point de fusion	= 954° C.
80	»	»	20	»	»	»	= 975 »
60	»	»	40	»	»	»	= 995 »
40	»	»	60	»	»	»	= 1020 »
20	»	»	80	»	»	»	= 1045 »
—	»	»	100	»	»	»	= 1075 »

B. ALLIAGES D'OR ET DE PLATINE.

100	pour	100 Or.	—	pour	100 Platine.	Point de fusion	= 1075° C.
95	»	»	5	»	»	»	= 1100 »
90	»	»	10	»	»	»	= 1130 »
85	»	»	15	»	»	»	= 1160 »
80	»	»	20	»	»	»	= 1190 »
75	»	»	25	»	»	»	= 1220 »
70	»	»	30	»	»	»	= 1255 »
65	»	»	35	»	»	»	= 1285 »
60	»	»	40	»	»	»	= 1320 »
55	»	»	45	»	»	»	= 1350 »
50	»	»	50	»	»	»	= 1385 »
45	»	»	55	»	»	»	= 1420 »
40	»	»	60	»	»	»	= 1460 »
35	»	»	65	»	»	»	= 1495 »
30	»	»	70	»	»	»	= 1535 »
25	»	»	75	»	»	»	= 1570 »
20	»	»	80	»	»	»	= 1610 »

15	pour	100	Or.	85 pour 100	Platine.	Point de fusion	= 1650° C.
10	»	»		90 »	»	»	= 1690 »
5	»	»		95 »	»	»	= 1730 »
—	»	»		100 »	»	»	= 1775 »

D'après *Erhard* et *Schertel* (1), déterminé à l'aide du thermomètre à air en porcelaine ; l'erreur s'élève en général à moins de 20° C.

III. — TABLEAU PSYCHROMÉTRIQUE (2).

Les chiffres contenus sous la rubrique : *Différence entre le thermomètre sec et le thermomètre mouillé,* donnent la quantité d'humidité en grammes par mètre cube.

TEMPÉRAT. de l'air.	DIFFÉRENCE ENTRE LE THERMOMÈTRE SEC ET LE THERMOMÈTRE MOUILLÉ.												
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
— 20° C.	1,5	0,8	0,1										
— 19	1,6	0,9	0,2										
— 18	1,8	1,0	0,3										
— 17	1,9	1,1	0,4										
— 16	2,0	1,2	0,5										
— 15	2,1	1,4	0,6										
— 14	2,3	1,5	0,8										
— 13	2,4	1,6	0,9	0,1									
— 12	2,6	1,8	1,0	0,3									
— 11	2,7	2,0	1,2	0,4									
— 10	2,9	2,1	1,3	0,6									
— 9	3,1	2,3	1,5	0,7									
— 8	3,3	2,5	1,7	0,9	0,1								
— 7	3,5	2,7	1,9	1,1	0,3								
— 6	3,7	2,9	2,1	1,3	0,5								
— 5	4,0	3,1	2,3	1,5	0,7								
— 4	4,2	3,4	2,5	1,7	0,9	0,1							
— 3	4,5	3,6	2,8	1,9	1,1	0,3							
— 2	4,8	3,9	3,0	2,2	1,4	0,5							
— 1	5,1	4,2	3,3	2,4	1,6	0,8							
0	5,4	4,5	3,6	2,7	1,9	1,0	0,2						
+ 1	5,7	4,7	3,8	2,9	2,1	1,2	0,4						
+ 2	6,1	5,1	4,1	3,2	2,3	1,4	0,5						

(1) *Rapport annuel sur l'industrie des forges et des mines en Saxe,* 1879, p. 17.

(2) D'après la *Métallurgie* de Percy-Wedding.

TABLEAU PSYCHROMÉTRIQUE.

(*Suite.*)

TEMPÉRAT. de l'air.	DIFFÉRENCE ENTRE LE THERMOMÈTRE SEC ET LE THERMOMÈTRE MOUILLÉ.												
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
+ 3° C.	6,5	5,4	4,4	3,4	2,5	1,6	0,7						
+ 4	6,9	5,8	4,8	3,7	2,7	1,8	1,0						
+ 5	7,3	6,2	5,1	4,1	3,1	2,1	1,2	0,3					
+ 6	7,7	6,6	5,5	4,5	3,4	2,4	1,4	0,5					
+ 7	8,2	7,0	5,9	4,9	3,8	2,8	1,8	0,8					
+ 8	8,7	7,5	6,4	5,3	4,2	3,2	2,1	1,1	0,2				
+ 9	9,2	8,0	6,9	5,7	4,6	3,6	2,5	1,5	0,5				
+ 10	9,7	8,5	7,3	6,2	5,1	4,0	2,9	1,9	0,9				
+ 11	10,3	9,1	7,9	6,7	5,6	4,4	3,3	2,3	1,2	0,2			
+ 12	10,9	9,7	8,4	7,2	6,0	4,9	3,8	2,7	1,7	0,6			
+ 13	11,6	10,3	9,0	7,8	6,6	5,4	4,3	3,1	2,1	1,0			
+ 14	12,2	10,9	9,6	8,3	7,1	5,9	4,8	3,6	2,5	1,4	0,4		
+ 15	13,0	11,6	10,3	9,0	7,7	6,5	5,3	4,1	3,0	1,9	0,8		
+ 16	13,7	12,3	10,9	9,6	8,3	7,0	5,8	4,6	3,5	2,4	1,3	0,2	
+ 17	14,5	13,1	11,6	10,3	9,0	7,7	6,4	5,2	4,0	2,9	1,7	0,7	
+ 18	15,3	13,8	12,4	11,0	9,6	8,3	7,0	5,8	4,6	3,4	2,2	1,1	
+ 19	16,2	14,7	13,2	11,7	10,3	9,0	7,7	6,4	5,1	3,9	2,8	1,6	
+ 20	17,1	15,5	14,0	12,5	11,1	9,7	8,3	7,0	5,8	4,5	3,3	2,2	
+ 21	18,1	16,5	14,9	13,4	11,9	10,5	9,1	7,7	6,4	5,1	3,9	2,7	
+ 22	19,1	17,4	15,8	14,2	12,7	11,2	9,8	8,4	7,1	5,8	4,5	3,3	
+ 23	20,2	18,5	16,8	15,2	13,6	12,1	10,6	9,2	7,8	6,4	5,2	3,9	2,5
+ 24	21,3	19,5	17,8	16,1	14,5	12,9	11,4	10,0	8,5	7,2	5,8	4,5	3,1
+ 25	22,5	20,6	18,9	17,1	15,5	13,8	12,3	10,8	9,3	7,9	6,5	5,2	3,9
+ 26	23,8	21,8	20,0	18,2	16,5	14,8	13,2	11,6	10,4	8,7	7,3	5,9	4,6
+ 27	25,1	23,1	21,2	19,3	17,5	15,8	14,2	12,6	11,0	9,5	8,1	6,7	5,3
+ 28	26,4	24,4	22,4	20,5	18,7	16,9	15,2	13,5	11,9	10,4	8,9	7,5	6,1
+ 29	27,9	25,8	23,7	21,7	19,8	18,0	16,3	14,6	12,9	11,3	9,8	8,3	6,8
+ 30	29,4	27,2	25,1	23,0	21,1	19,2	17,4	15,6	13,9	12,3	10,7	9,1	7,7
+ 31	31,0	28,7	26,5	24,4	22,4	20,4	18,5	16,7	15,0	13,3	11,6	10,1	8,5
+ 32	32,6	30,3	28,0	25,8	23,8	21,7	19,8	17,9	16,1	14,3	12,7	11,0	9,4
+ 33	34,4	31,9	29,6	27,3	25,2	23,1	21,1	19,1	17,3	15,4	13,7	12,0	10,4
+ 34	36,2	33,7	31,2	28,9	26,7	24,5	22,4	20,4	18,5	16,6	14,8	13,1	11,4
+ 35	38,1	35,5	33,0	30,6	28,2	26,0	23,8	21,8	19,8	17,8	16,0	14,2	12,5

IV. — QUANTITÉ DE VAPEUR D'EAU CONTENUE DANS UN MÈTRE CUBE D'AIR SATURÉ.

(D'après Percy-Wedding.)

TEMPÉRATURE.	GRAMMES DE VAPEUR D'EAU	TEMPÉRATURE.	GRAMMES DE VAPEUR D'EAU.
Degrés centigr.		Degrés centigr.	
— 20	1,5	+ 14	12,2
— 15	2,1	+ 15	13,0
— 10	2,9	+ 16	13,7
— 5	4,0	+ 17	14,5
0	5,4	+ 18	15,3
+ 1	5,7	+ 19	16,2
+ 2	6,1	+ 20	17,1
+ 3	6,5	+ 21	18,1
+ 4	6,9	+ 22	19,1
+ 5	7,3	+ 23	20,2
+ 6	7,7	+ 24	21,3
+ 7	8,2	+ 25	22,5
+ 8	8,7	+ 26	23,8
+ 9	9,2	+ 27	25,1
+ 10	9,7	+ 28	26,6
+ 11	10,3	+ 29	27,9
+ 12	10,9	+ 30	29,4
+ 13	11,6		

V. — ANALYSES.

Pour pouvoir réunir des données analytiques à la fois claires et étendues et aussi pour employer des chiffres facilement comparables entre eux, nous nous sommes servi pour les matières de fonte et pour les produits de forges, des analyses faites par l'Administration Générale Impériale Royale d'Essais, à Vienne, tandis que pour les combustibles nous nous sommes servi de celles faites par *F. Schwackhœfer*.

A. — Fer spéculaire.

(Administration Générale Impériale Royale d'Essais).

MATIÈRES.	I.	II.	III.	IV.	V (1).	VI.	VII (2).	VIII (2).
Carbone combiné..	4,075	4,086	3,862	4,236	4,191	4,014	5,31	5,28
Silicium.....	0,638	0,243	0,054	0,472	1,166	1,042	0,09	0,01
Phosphore.	0,265	0,220	0,203	0,018	0,244	0,042	0,37	0,38
Soufre.....	non dosé.	0,018	0,015	—	0,002	0,005	Trace	Trace
Cuivre.....		Trace	0,011	0,006	0,003	0,167	Trace	Trace
Cobalt et nickel..		0,133	—	—	—	—	—	—
Manganèse.....	6,469	2,750	9,861	11,630	11,717	9,383	23,48	28,70
Fer (par différence....	—	92,550	85,994	83,500	82,677	85,347	70,34	65,81
Totaux.....	—	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	99,59	100,00

(1) Contient des traces d'arsenic.

(2) Les sortes de fer brut contenant beaucoup de manganèse n'agissent pas sur l'aimant.

I. Fer spéculaire de Jauerburg en Carniole, examiné par F. Lipp.

II. » de Pologne russe, examiné par M. Lill.

III. » des Forges de Etelka (Administration des Forges à Alsó-Sajó), examiné par F. Lipp.

IV. » de la Société industrielle de Carniole à Sava, examiné par MM. Lill et L. Schneider.

V. » de la Société industrielle de Carniole, examiné par L. Schneider.

VI. » de Musen, examiné par F. Lipp.

VII. » de la Société industrielle de Carniole, examiné par M. Lill.

VIII. » de la Société industrielle de Carniole, examiné par H. Sturm.

B. — Fonte blanche.

MATIÈRES.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Carbone combiné	3,482	3,038	3,404	3,500	3,862	3,273	2,791	2,864	3,679
Graphite	—	—	—	—	—	—	0,087	—	—
Silicium	0,110	0,429	0,505	0,078	0,567	0,182	1,378	0,989	0,316
Phosphore	0,062	0,081	0,168	0,040	0,079	0,067	0,119	0,089	0,030
Soufre	0,029	0,031	0,038	0,022	0,012	0,012	0,043	0,025	0,004
Arsenic	—	—	—	—	—	—	0,064	0,008	—
Antimoine	—	—	—	—	—	0,036	0,085	0,013	—
Cuivre	Trace	0,060	0,010	Trace	Trace	0,018	0,070	0,024	—
Cobalt	Trace	—	—	Trace	Trace	—	Trace	Trace	—
Nickel	Trace	—	—	Trace	Trace	—	Trace	Trace	—
Manganèse	1,728	2,830	3,136	0,843	3,139	4,362	1,896	4,116	1,017
Fer (par différence)	94,589	93,531	92,733	95,517	92,341	92,050	93,467	91,872	94,954
Totaux	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

I. Fonte blanche radiée de Hieflau (L. Schneider).

II. » » de Dobschau en Hongrie (L. Schneider).

III. » » des forges de Etelka (Administration des Forges Alsó-Sajó), (MM. F. Lipp et Schneider).

IV. Fonte blanche *de cylindres n°* 1, à Vordernberg (MM. Lill et L. Schneider).

V. » » de Schwechat (MM. Lill et L. Schneider).

VI. » » des hauts fourneaux du comte Henckel von Donnersmark, en Carinthie (L. Schneider).

VII. » » de la Société anonyme de Métallurgie de Judenbourg (L. Schneider).

VIII. » » de la Société anonyme de Métallurgie de Judenbourg (L. Schneider).

IX. » » de Suède, examinée par H. de Jüptner.

Les échantillons I à VII ont été examinés dans les laboratoires de l'Administration Générale Impériale et Royale d'Essais à Vienne.

C. — Fonte truitée.

MATIÈRES.	I	II.	III.	IV.	V.
Carbone combiné.....	2,442	2,940	2,910	0,315	4,07
Graphite.....	1,631	0,710	0,790	2,933	
Silicium.....	0,684	0,634	1,073	1,179	0,54
Phosphore.....	0,068	0,086	0,130	non dosé.	0,04
Soufre.....	0,025	0,017	0,045	non dosé.	Trace
Arsenic.....	—	—	—	—	—
Antimoine.....	—	Trace	0,020	—	—
Cuivre.....	Trace	Trace	Trace	—	—
Cobalt.....	Trace	Trace	—	—	—
Nickel.....	Trace	Trace	—	—	—
Manganèse.....	2,992	1,790	2,318	2,325	3,88
Fer, par différence.....	92,158	93,823	92,714	—	91,47
Totaux.....	100,000	100,000	100,000	—	100,00

I. Fonte truitée au bois de Hieflau, exam. à l'Ad. G. I. R. d'E. (F. Lipp).

II. » de Waldenstein, examinée à l'Ad. G. I. R. d'E. (H. Sturm).

III. » de l'Administration des forges du comte von Donnersmark à Saint-Gertraud, en Carinthie. examinée à l'Ad. G. I. R. d'E. (Dr E. Priwoznik).

IV. » de Lölling (dite *getiegertes Roheisen*), examinée par H. de Jüptner.

V. » de Suède, examinée par H. de Jüptner.

D. — Fonte grise.

MATIÈRES.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Carbone combiné	0,810	0,674	0,370	0,110	0,257	0,800	0,850	0,468	0,594
Graphite	2,786	2,996	3,414	2,860	3,425	2,440	1,910	3,250	3,098
Silicium	1,446	1,484	3,640	3,766	1,353	1,745	1,773	1,345	2,014
Phosphore	0,060	0,064	0,701	1,346	0,059	0,036	0,120	0,071	0,046
Soufre	0,029	0,030	0,015	0,034	0,011	0,017	0,027	0,015	0,029
Arsenic	—	—	—	—	—	—	Trace	—	—
Antimoine	—	—	—	Trace	—	—	0,085	—	—
Cuivre	0,030	0,030	0,252	0,014	0,029	Trace	0,033	Trace	0,025
Cobalt	—	—	Trace	Trace	Trace	—	—	—	0,030
Nickel	—	—	0,030	Trace	0,019	—	Trace	—	—
Manganèse	2,590	2,371	1,834	0,100	3,414	4,235	2,255	3,470	2,610
Fer (par différence)	92,249	92,351	89,744	91,770	91,433	90,727	92,997	91,381	91,554
Totaux	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

I. Fonte grise (claire) de Karlshütte (Administration des forges du comte Andrássy à Alsó-Sajó) (Dr E. Priwoznik).

II. Fonte grise (foncée) des mêmes forges (L. Schneider).

III. Fonte grise de Witkowitz en Moravie (L. Schneider).

IV. » Rokycan en Bohême (Dr H. Peterson).

V. » Neuberg en Styrie (F. Lipp).

VI. » Hüttenberg en Carinthie (M. Lill).

VII. » des forges du comte Andrássy à Dernö en Hongrie (M. Lill).

VIII. » au bois de Hieflau (M. Lill).

IX. » de Mariazell (Fonderie) en Styrie (L. Schneider).

Ces neuf échantillons ont été analysés dans les laboratoires de l'Administration Générale Imp. et Roy. d'Essais à Vienne.

E. — Ferro-manganèse.

Un alliage de fer et de manganèse de Marseille, examiné à l'Administration Imp. R. d'Essai (M. Lill et L. Schneider) :

Carbone chimiquement combiné.	5,874	pour 100
Silicium.....	0,210	»
Fer.....	35,031	»
Manganèse.....	57,608	»
Cobalt, nickel.....	0,070	»
Cuivre.....	0,090	»
Phosphore.....	0,305	»
Soufre.....	0,016	»
Somme.....	99,204	pour 100

F. — Acier Martin.

MATIÈRES.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Carbone....	0,687	0,303	0,167	0,45	0,160	0,120	0,120
Silicium....	0,046	0,010	0,023	0,02	0,174	0,015	0,025
Soufre.....	0,008	0,006	0,013	0,04	0,003	0,008	0,007
Phosphore..	0,036	0,045	0,062	0,05	0,153	0,113	0,275
Manganèse..	0,404	0,290	0,044	0,45	0,144	0,058	0,072
Cobalt.....	—	0,030	—	—	—	—	—
Nickel.....	Trace	Trace	Trace	—	—	—	—
Cuivre.....	0,119	0,075	0,076	0,02	—	—	—
Fer, par différence.....	98,700	99,241	99,670	98,97	—	—	—
Totaux..	100,000	100,000	100,000	100,00	—	—	—

I. Acier Martin de Neuberg, dur,
II. » » dureté moyenne
III. » » doux
} examinés à l'Ad. G. I. R. d'E.

IV. » de Dowlais, rail (Petzoldt, Production du fer et des rails en acier).

V. » de la New-Jersey-Steel-Comp.
VI. » de la New-Jersey-Steel-Comp.
VII. » de la New-Jersey-Steel-Comp.
} *Berg- und Hüttenw. Zeitung*, 1874, p. 347.

G. — Aciers Bessemer.

MATIÈRES.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Carbone combiné..	0,638	0,368	0,126	0,142	0,120	0,290	0,890	0,096
Graphite...			—	—	—	—	0,250	—
Silicium..	0,444	0,172	0,135	Trace	0,038	0,031	0,875	0,054
Soufre.....	0,009	0,015	0,014	0,022	0,037	0,052	0,022	—
Phosphore.	0,042	0,044	0,060	0,092	0,075	0,055	0,130	0,055
Manganèse.	0,640	0,417	0,158	0,073	0,140	0,200	0,986	—
Cobalt.....	—	0,020	—	Trace	—	—	—	—
Nickel.....	Trace	Trace	Trace	Trace	—	—	—	—
Cuivre.....	0,100	0,037	0,112	Trace	pas déterm.	Trace	0,053	—
Fer, par différence.	98,127	99,927	99,395	99,671	—	99,372	96,794	100,050 (1)
Totaux...	100,000	100,000	100,000	100,000	—	100,000	100,000	100,255

(1) Dosé électrolytiquement.

I. Acier Bessemer de Neuberg, dur,
II. » » dureté moyenne
III. » » doux
IV. » Ternitz, Basse Autriche (L. Schneider).
V. » Zeltweg en Styrie (H. Sturm).
VI. » Heft en Carinthie (H. Sturm).
VII. » Ternitz (acier dur) (H. Sturm).

examinés à l'Ad. G. I. R. d'E.

VIII. » des Forges de Avesta en Suède (Petit Bessemer), examiné par H. de Jüptner.

H. — Divers produits d'affinerie, etc.

MATIÈRES.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Carbone	0,758	0,899	0,598	1,280	0,420	0,405	2,147	0,718	0,521
Silicium	0,048	0,020	0,305	0,116	0,377	0,191	0,263	0,179	0,017
Phosphore	0,019	0,019	0,033	0,017	0,033	0,032	0,007	Pas dosé	0,048
Soufre	0,002	0,005	0,018	0,014	0,016	0,023	Trace	Pas dosé	0,009
Manganèse	0,180	0,043	0,367	0,050	0,210	0,184	1,493	0,067	0,016
Cobalt et nickel	0,003	Trace	Trace	Trace	Trace	0,057	Trace	—	0,079
Cuivre	0,005	0,004	0,007	Trace	0,010	0,126	—	—	0,102
Tungstène	—	—	—	—	—	—	11,028	—	—
Calcium	—	—	—	—	—	—	—	—	0,218
Magnésium	—	—	—	—	—	—	—	—	0,028
Aluminium	—	—	—	—	—	—	—	—	0,070
Fer	—	—	98,672	98,523	98,934	98,982	85,000	Pas dosé	98,738
Scorie (et Fe^2O^3)	1,217 (1)	0,633 (1)	—	—	—	—	—	—	0,150
Totaux	—	—	100,000	100,000	100,000	100,000	99,938	—	100,096

(1) La scorie est dosée, d'après *Eggertz*, au brome; sur 100 parties d'acier, elle contenait :

	I.	II.
Acide silicique	0,180 pour 100	0,050 pour 100.
Le reste (peroxyde de fer avec de petites quantités de manganèse.	1,037 »	0,583 »

I. Acier puddlé de Reichraming, Haute Autriche (MM. Lill et H. Sturm).

II. Acier affiné de Reichraming, Haute Autriche (MM. Lill et H. Sturm).

III. Acier à projectiles de Reichenau, Basse Autriche (MM. Lill et L. Schneider).

IV. Acier à limes de la Société de l'Industrie du fer et de l'acier de Saint-Egydy et de Kindberg (Dr E. Priwoznik).

V. Acier fondu de Kapfenberg, Styrie (H. Sturm).

VI. Acier d'un canon de Krupp (M. Lill).

VII. Acier au tungstène (Boreas), (L. Schneider).

VIII. Fonte des lingotières d'acier de Gelsenkirchen, Westphalie, exam. par H. de Jüptner.

IX. Un vieux morceau de fer, fabriqué par le procédé de fusion, et qui a été trouvé en Égypte sous les obélisques actuellement transportés à New-York, examiné par le Dr Wendel, chimiste de l'*Albany and Reusslaer Iron and Steel-Works*.

Les numéros I à VIII ont été analysés dans les laboratoires de l'Administration Gén. Imp. et Roy. d'Essais à Vienne.

I. — Minerais de fer.

MATIÈRES constituantes.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII (3).
Oxyde de fer	—	6,14	—	—	3,11	—	—
Peroxyde de fer	—		64,51	60,57	34,82	71,57	64,05
Oxyde de fer mag.	69,09	72,85	—	—	—	—	—
Bisulfure de fer	4,42	—	—	—	—	—	—
Oxyde de mangan.	—	—	—	Trace	—	—	7,33
Biox. de mangan.	1,45	—	13,51 (1)		0,27	0,15	
Cobalt et nickel	—	—	—	Trace	—	—	—
Oxyde de cuivre	0,001	—	—	0,08	Trace	—	0,025
Oxyde de zinc	—	1,79	25,30	—	—	—	—
Antimoine	—	0,02	—	0,02 (2)	—	—	Trace
Plomb	—	Trace	—	—	—	—	Trace
Alumine	0,20	3,13	—	1,60	5,39	9,10	2,16
Chaux	5,10	4,40	—	0,50	13,55	0,79	2,85
Magnésie	4,26	2,26	—	0,18	3,86	0,50	0,65
Soufre	—	0,08	—	—	—	—	—
Quartz et silice	8,34	6,20	—	24,55	25,10	15,30	18,25
Acide sulfurique	—	—	—	0,05	0,55	0,04	0,61
Acide phosphorique	0,003	0,12	—	2,38	0,426	0,270	0,07
Acide carbonique	7,50	2,10	—	10,05	13,60	1,86	3,65
Graphite (subs. org.)	—	—	—				
Eau	—	—	-				
Somme	100,364	99,09	103,32	99,908	99,676	99,580	100,00
Fer	52,09	57,05	45,16	42,40	26,80	50,10	37,83
Zinc	—	—	20,30	—	—	—	—
Manganèse	0,94	—	9,38	—	0,19	—	4,68
Cuivre	0,0008	—	—	0,006	—	—	0,008
Soufre	2,36	0,08	—	0,02	0,220	—	0,62
Arsenic	—	—	—	0,013	—	—	—
Phosphore	0,0013	0,052	—	1,04	0,186	0,118	0,04

(1) $Mn\,O^2$. — (2) Acide arsénieux. — (3) As^2O^3 = 0,23 pour 100; Alcalis et perte = 0,35 pour 100.

I. Aimant naturel de Danemora, Suède [Échantillons particuliers], (Dr Priwoznik).

II. Aimant naturel de Grenzgrund, en Silésie autrich. (M. Lill).

III. Franklinite, examinée par Rammelsberg (Percy-Wedding, Métallurgie).

IV. Oligiste de Rokeyean en Bohême (L. Schneider).

V. Oligiste de Dokarunga (L. Schneider).

VI. Fer brun de Olsa, Carinthie (H. Sturm).

MATIÈRES constituantes.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII	XIII(²).	XIV(¹).
Protoxyde de fer...	—	—	—	41,40	22,87	3,34	—
Peroxyde de fer....	54,13	83,080	70,60	2,93	28,36	26,50	34,49
Oxyde de fer magn.	—	—	—	—	—	—	—
Bisulfure de fer....	—	—	—	0,32	—	—	—
Protoxyde de mang.	3,16	—	3,24	2,86	1,36	—	—
Biox. de manganèse.		Trace		—	1,67	Trace	Trace
Cobalt et nickel...	Trace	—	—	Trace	—	—	—
Oxyde de cuivre...	0,025	0,066	0,003	Trace	Trace	0,06	0,012
Oxyde de zinc.....	—	—	—	—	—	—	—
Antimoine et arsenic	—	(¹)0,109	—	Trace	—	—	—
Plomb.....	—	—	—	—	—	—	—
Alumine..... ...	6,72	0,810	2,41	0,75	4,29	12,19	8,88
Chaux.....	0,30	0,540	0,92	0,65	4,65	3,65	0,60
Magnésie	2,07	0,310	4,60	4,47	2,60	1,73	0,54
Soufre.....	—	—	—	—	—	—	—
Quartz et silice....	17.55	1,700	17,20	13,17	9,26	44,15	47,12
Acide sulfurique....	0,12	0,309	0,170	0,567	0,10	0,22	Trace
Acide phosphorique.	0,155	0,018	0,039	0,061	0,06	0,50	1,088
Acide carbonique..		—		32,17	21,20		
Graphite (Sub. org.)	15,50	—	1,10	Trace	—	4,80	6,47
Eau.....		13,150		0,80	3,72		
Somme.....	99,930	100,092	100,282	100,148	100,14	99,926	100,210
Fer.....	37,89	58,156	49,42	34,40	37,64	21,15	24.14
Zinc.....	—	—	—	—	—	—	—
Manganèse.....	2,28	Trace	2,33	2,21	2,21	—	—
Cuivre.....	0,02	0,053	0,002	—	—	0,005	—
Soufre.....	0,048	0,124	0,068	0,398	0,040	0,088	—
Arsenic.....	—	0,071	—	—	—	—	—
Phosphore.....	0,068	0,008	0,017	0,027	0,026	0,218	0,475

(¹) As^2O^5. — (²) Alcalis = 2,87. — (³) Alcalis = 1,01.

VIII. Fer brun de Rastbodenötze, près Leogang (H. Sturm).

IX. Fer brun de l'Administration des Forges à Alsó-Sajó, en Hongrie (F. Lipp).

X. Sidérite grillée de Altenberg, près de Neuberg (Dr E. Priwoznik).

XI. Sidérite des Forges de Betléer, Hongrie (F. Lipp).

XII. Sidérite de Eisenez, Styrie (M. Lill).

XIII. Fer oxydé argilifère de Dohannyed, Hongrie (L. Schneider).

XIV. Fer oxydé argilifère des Mines de Sohann Nepomuk, à Chladehow, Sedlec, Bohême (L. Schneider).

Tous ces échantillons, sauf III, ont été analysés dans les laboratoires de l'Administration I. et R. d'Essais, à Vienne.

K. — Minerais de manganèse.

MATIÈRES CONSTITUANTES.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Protoxyde de mang.	54,40	—	0,82	1,94	0,67	1,49	—
Bioxyde de mang....	—	4,93	8,20	7,60	8,79	7,01	15,24
Ox. rouge de mang..	—	71,49	54,27	39,58	52,52	47,14	66,76
Protoxyde de fer....	1,71	—	0,77	0,65	0,30	0,51	—
Peroxyde de fer.....	—	4,07	16,71	27,34	16,27	12,78	2,10
Chaux.....	1,91	2,10	1,08	1,03	1,80	3,50	0,55
Magnésie.....	0,90	0,26	0,47	0,28	0,30	0,57	0,15
Oxyde de cuivre....	0,01	0,01	Trace	0,004	Trace	0,006	0,068
Oxyde de cobalt....	0,02	Trace	Trace	Trace	Trace	—	—
Alumine.....	0,70	2,49	0,46	1,73	2,02	0,85	1,55
Baryte.....	—	—	Trace	—	Trace	—	1,80
Antimoine.....	—	—	—	—	—	—	Trace
Nickel.....	—	—	—	—	—	—	Trace
Potasse.....	—	—	0,48	0,38	0,30	0,41	0,83
Soude.....	—	—					0,56
Silice.....	11,85	8,48	10,95	13,00	10,90	18,10	9,30
Acide sulfurique.....	0,20	0,42	Trace	0,094	0,08	Trace	—
Acide phosphorique..	0,12	0,08	0,842	1,111	0,53	0,653	0,079
Acide carbonique....	25,30	—	—	—	Trace	0,18	0,26
Eau.....	2,60	5,63	5,25	5,55	5,25	6,50	
Somme.....	99,72	99,96	100,302	100,289	99,73	99,699	99,247
Manganèse.....	42,14	48,62	40,65	31,81	39,84	35,83	52,81

I. Minerai brut de manganèse (fluorure de manganèse avec du silicate de manganèse) de Hohenwang (M. Lill).

II. Minerai grillé du même endroit (Dr E. Priwoznik).

III. Minerai brut de manganèse de la Haute-Arschitza, Bukowine (L. Schneider).

IV. Minerai brut de manganèse de la Basse-Arschitza, Bukowine (M. Lill).

V. Minerai brut de manganèse de la fosse Theresia, Bukowine.

VI. Minerai brut de manganèse de la fosse Schara, Bukowine. (V et VI par L. Schneider).

VII. Minerai de peroxyde de manganèse de Gairac, en Basse Styrie, (H. Sturm).

Tous ces échantillons ont été analysés à l'Administration I. et R. d'Essais, à Vienne.

L. — Scories.

MATIÈRES constituantes.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII (1)
Silice.....	47,28	44,46	33,35	33,25	50,75	46,75	47,25	32,85
Chaux.....	21,77	18,58	17,71	31,26	1,76	1,19	1,23	0,90
Magnésie.....	8,72	24,47	7,32	12,94	0,45	0,52	0,61	0,36
Oxyde de fer.	1,12	1,33	0,21	0,95	5,50	16,86	15,43	52,07
Ox. de mang..	11,30	3,53	1,43	4,91	37,90	32,23	31,89	2,16
Alumine.....	6,36	5,54	13,21	1,217	2,98	2,80	3,45	1,08
Sulf. de calc..	1,17	—	5,51	1,98	—	—	—	—
Potasse.....	0,69	1,09	0,40	1,22	Trace	Trace	Trace	—
Soude.....	0,85	0,40	0,13	0,34	Trace	Trace	Trace	—
Soufre.....	—	0,17	—	—	Trace	Trace	Trace	0,12
Ac. phosphor.	Trace	Trace	Trace	0,11	0,02	0,01	0,01	0,107
Perox. de fer.	—	—	—	—	—	—	—	9,51
Somme...	99,26	99,57	99,27	99,13	100,36	100,36	99,87	100,00

(1) Charbon ajouté et perte pendant l'analyse.

I. Scorie de hauts fourneaux de la Société actionnaire des Forges de Judenbourg (L. Schneider).

II. Scorie de hauts fourneaux de Gusswerk (Maria-Zell). (M. Lill).

III. Scorie de hauts fourneaux de Zeltweg, Styrie (H. Sturm).

IV. Scorie de hauts fourneaux de Schwechat, Basse Autriche (L. Schneider).

V, VI, VII. Scorie Bessemer de Neuberg.

VIII. Scorie de corroyage de Donawitz, Styrie (M. Lill).

Tous ces échantillons ont été examinés à l'Administration I. et R. d'Essais, à Vienne.

M. — Poussières d'entraînement.

MATIÈRES CONSTITUANTES.	I.	II.	III.
Peroxyde de fer	40,50	85,89	85,60
Oxyde de fer	16,59	—	—
Oxyde rouge de manganèse	2,98	2,80	3,33
Cobalt	—	Trace	Trace
Oxyde de cuivre	0,06	—	—
Alumine	2,95	2,50	2,89
Chaux	6,35	1,10	0,96
Magnésie	3,93	0,96	1,28
Alcalis	0,85	—	—
Silice	13,75	5,25	4,48
Acide sulfurique	0,30	0,068	0,051
Acide phosphorique	0,072	1,297	1,290
Carbone	4,75	—	—
Acide carbonique et eau	6,79	—	—
Somme	99,872	99,865	99,881

I. Poussière de gueulard, séchée à 100° C. de Neuberg, Ad. G. I. R. d'E. (L. Schneider).

II et III. Poussière entraînée des régénérateurs des fours à puddler chauffés au gaz de Siemens de Kindberg, Ad. G. I. R. d'E. (F. Lipp).

N. — Matériaux réfractaires.

MATIÈRES CONSTITUANTES.	I.	II.	III	IV.	V.
Silice	9,75	61,85	55,50	95,93	95,39
Oxyde de fer	—	—	—	—	—
Peroxyde de fer	5,60	2,50	3,60	0,43	0,50
Bioxyde de manganèse	—	—	—	Trace	Trace
Oxyde de manganèse	—	—	—	Trace	Trace
Oxyde de cuivre	—	—	—	—	—
Potasse	—	0,61	1,38	—	—
Soude	—	—		—	—
Chaux	1,10	0,85	0,70	2,15	3,36
Magnésie	0,21	0,60	0,43	0,24	0,14
Alumine	82,48	24,30	37,90	1,20	0,55
Acide sulfurique	0,56	—	—	—	—
Acide phosphorique	0,575	—	—	—	—
Acide titanique	—	0,90	—	—	—
Perte par la calcination	—	7,95	0,25	—	—
Somme	100,275	99,56	99,76	99,95	99,94

I. Bauxite calcinée de Wochein, en Carniole (L. Schneider).

II. Argile de Zaluzan, en Hongrie (L. Schneider).

III. Briques réfractaires anglaises (L. Schneider).

IV. Briques de Dyna (Angleterre).

V. Ardoise de quartz de Neuberg.

Analyses du laboratoire de l'Administration I. et R. d'Essais de Vienne.

O. — Graphite.

ÉLÉMENTS.	I.	II.	III.
Carbone	72,18	73,81	62,04
Hydrogène	—	1,05	1,73
Silice	14,99	12,38	13,19
Alumine	6,61	8,04	6,41
Oxyde de fer	2,28	1,72	0,23
Chaux	0,15	0,21	2,42
Magnésie	0,53	2,61	0,11
Potasse	1,02	0,17	2,87
Soude	0,10		
Soufre	Trace.	—	—
Phosphore	Trace.	—	—
Eau	1,31	—	10,82
Totaux	99,17	99,99	99,82

I. Graphite de Mugrau par Krumau (Bohême), essayés dans les laboratoires de l'Administration G., I. et R. des Essais, à Vienne (L. Schneider).

II. Graphite d'Altenberg (Styrie), essais de H. von Jüptner.

III. Graphite de Veitsch (Styrie), » »

P. — Charbons.

Essais de F. Schwackhœfer (*Ztschrft für anal. Chem.*, 1884).

DÉSIGNATION DU CHARBON.	CORPS CONSTITUTIFS.						SOUFRE combustible.	CALORIES.		DIFFÉRENCES.	
	C.	H.	O.	Az.	Eau hygroscopique.	Cendres.		calculées d'après Dulong (¹).	trouvées directement.	en calories.	en p. 100 de la valeur calculée.
Wilczek (Autriche)	77,06	4,50	11,22	0,19	2,91	4,12	0,39	7295	7758	+ 463	+ 6,35
Grand-Duc Albert (Autriche)	74,21	4,19	9,82	0,33	3,22	8,23	0,71	7016	7443	+ 427	+ 6,09
Königshütte (Prusse)	70,38	4,07	11,85	0,59	8,82	4,29	0,44	6535	6920	+ 385	+ 5,91
Karwiner-Larisch (Autriche)	73,72	4,25	10,39	0,31	3,96	7,37	0,50	6973	7368	+ 395	+ 5,67
Morgenstern (Prusse)	61,10	3,17	13,93	0,41	9,07	12,32	0,57	5430	5728	+ 298	+ 5,49
Hermenegilde (Basse Silésie)	71,02	4,17	11,46	0,18	2,60	10,57	0,21	6683	6992	+ 309	+ 4,62
Dombra (Pologne autrichienne)	74,69	4,23	12,42	0,07	3,03	5,56	0,50	6959	7280	+ 321	+ 4,61
Karoline (Prusse)	61,42	3,23	13,64	0,24	7,29	14,18	0,78	5487	5758	+ 271	+ 4,57
Glückshilf I (Waldenburg)	70,50	3,94	9,28	0,19	1,60	14,49	0,63	6654	6955	+ 301	+ 4,52
Jaklowetz (Basse Silésie)	72,59	3,90	10,08	0,20	2,40	10,83	0,35	6775	7044	+ 269	+ 3,97
Waterloo (Prusse)	69,70	3,74	13,60	0,40	6,28	6,28	0,40	6335	6571	+ 236	+ 3,73
Pilsen-Priesen, Komota	46,48	3,41	14,21	0,22	29,14	6,54	0,34	4317	4477	+ 160	+ 3,71
Michelowitz (Basse Silésie)	70,47	3,88	11,13	0,27	3,07	11,18	0,26	6552	6753	+ 201	+ 3,07
Georg (Prusse)	65,93	3,51	13,69	0,29	7,93	8,65	0,48	5947	6120	+ 173	+ 2,91
Fabrique de sucre de Skrochowitz, Échantillon C. Origine inconnue	72,08	4,06	11,65	0,42	4,13	7,66	0,58	6720	6885	+ 165	+ 2,46
Westende (Prusse)	71,02	3,89	12,78	0,42	4,60	7,29	0,65	6528	6665	+ 137	+ 2,10
Glückshilf II (Waldenburg)	70,83	3,94	9,22	0,30	1,69	14,02	0,79	6685	6822	+ 137	+ 2,05

Fanny (Prusse)	66,39	3,82	14,79	0,31	8,30	6,39	0,50	6043	6150	+ 116	+ 1,92
Wildensteinsegen (Prusse)	67,01	3,58	12,95	0,24	8,56	7,66	0,48	6090	6202	+ 112	+ 1,84
Bustehrad (Kladno), charbon de bois	57,27	3,17	11,00	0,21	9,07	19,28	0,02	5246	5342	+ 96	+ 1,83
Brüxer (Kladno), charbon de bois	50,09	3,44	15,73	0,29	26,43	4,02	0,18	4554	4631	+ 77	+ 1,69
Ajker, charbon de bois	46,26	2,74	13,69	0,10	16,44	20,77	1,85	4093	4160	+ 67	+ 1,64
Neurod, puits Wenzeslas (menus)	74,22	4,24	10,38	0,35	3,92	6,89	1,02	7010	7113	+ 103	+ 1,47
Salgó-Tarján (Hongrie), charbon de bois	51,81	3,79	13,97	0,67	11,37	18,39	0,94	4889	4950	+ 61	+ 1,25
Puits Ferdinand (Haute Silésie)	73,50	4,26	13,06	0,29	5,16	3,73	0,31	6845	6907	+ 62	+ 0,91
Morgenroth (Prusse)	68,90	3,75	14,03	0,36	9,87	3,09	0,39	6318	6366	+ 48	+ 0,76
Juliusschacht, Rossitz	72,01	4,09	10,57	0,16	3,09	10,08	0,51	6773	6796	+ 23	+ 0,34
Fabrique de sucre de Skrochowitz, échantillon A (origine inconnue)	77,36	4,26	10,70	0.32	3,10	4,26	0,60	7257	7280	+ 23	+ 0,32
Fabrique de sucre de Skrochowitz, échantillon B (origine inconnue)	76,39	4,49	10,63	0,27	2,77	5,45	0,47	7260	7276	+ 16	+ 0,22
Eugénie (Prusse)	69,05	4,01	12,61	0,23	6,47	7,63	0,69	6417	6431	+ 14	+ 0,22
Freienstein (Styrie), charbon de bois	60,66	4,06	18,89	0,26	10,93	5,20	0,19	5487	5443	— 44	— 0,80
Veronica (Prusse)	75,87	4,56	10,96	0,20	3,69	4,72	0,53	7230	7166	— 64	— 0,89
Chasé (Prusse)	72,28	3,83	12,50	0,37	7,89	3,08	0,69	6691	6578	— 63	- 0,95
Pankraz (Bohème), charbon de bois	67,21	3,77	10,01	0.26	7,58	11,17	0,39	6299	6217	— 82	— 1,30
Neurod, puits Wenzeslas, Joseph Flötz	79,13	4,40	8,36	0,34	2,84	4,93	2,18	7548	7406	— 142	— 1,88
Köflach (lignite)	44,42	3,57	16,85	0,09	27,62	7,45	0,41	4092	3989	— 103	— 2,52
Luisenglück (Prusse)	70,24	3,84	12,32	0,73	9,09	3,78	0,43	6468	6265	— 203	— 3,12

(1) Sans déduction de l'eau hygroscopique et du soufre combustible.

Q. — Gaz de gueulard.

CORPS CONSTITUTIFS	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Acide carbonique...	13,2	2,17	2,23	3,41	9,2	12,59	11,39	1,54
Oxygène.....	—	traces	traces	—	0,8	—	—	—
Oxyde de carbone..	22,7	36,42	38,39	34,09	24,3	25,24	28,61	33,88
Méthane.....	1,5	0,54	—	0,74	1,7	—	0,20	1,43
Hydrogène.....	7,5	0,54	0,45	0,59	7,1	6,55	2,74	0,69
Azote.....	55,1	60,33	58,93	61,17	56,9	55,62	57,06	62,46
Totaux.....	100,0	100,00	100,00	100,00	100,0	100,00	100,00	100,00

I. Gaz du gueulard d'un haut fourneau au bois Hammarby, Suède (d'après Rinman et Fernquist); 1862.

II à IV. Gaz d'un haut fourneau au bois de Mägdesprung dans le Hartz, aspiré à $3^m,138$ au-dessous du niveau de la plate-forme de charge par Heine (1842); II, allure pour fonte blanche, III, allure pour fonte truitée; IV, allure pour fonte grise.

V. Gaz de gueulard d'un haut fourneau au bois à Neuberg (Jüptner); 1884.

VI. Gaz d'un haut fourneau d'Audincourt (France), marchant au bois et au charbon de bois (Ebelman, 1841).

VII et VIII. Gaz d'un four à coke de Seraing, Belgique (Ebelman, 1848). Le VII à $0^m,30$ et le VIII à $2^m,74$ au-dessous de la plate-forme du gueulard.

R. — Gaz de générateurs.

par H. von Jüptner.

Acide carbonique.....	3,2	3,4	5,3	5,4	4,2	4,4
Oxygène.....	0,75	0,23	0,3	0,8	0,6	0,8
Oxyde de carbone....	29,20	27,25	25,19	25,05	25,39	26,5
Méthane.....	0,28	0,27	0,29	0,15	0,51	0,4
Hydrogène.....	9,42	9,42	10,29	10,65	11,29	11,6
Azote.....	57,14	59,22	59,12	58,25	58,52	56,7
Totaux.....	99,99	99,79	100,49	100,30	100,51	100,4

VI. — BALANCE DE PRÉCISION APÉRIODIQUE et à lecture directe des derniers poids.

Par M. P. Curie.

Cette balance de précision, d'une disposition nouvelle, permet d'exécuter les pesées avec une très grande rapidité (1).

Les figures ci-après (*fig.* 1, 2) donnent une vue d'ensemble et une coupe verticale de l'instrument.

Fig. 1.

Cette balance possède comme organes spéciaux :

1° *Un micromètre* (*m*, *m*) portant un grand nombre de divisions et fixé à l'extrémité du fléau.

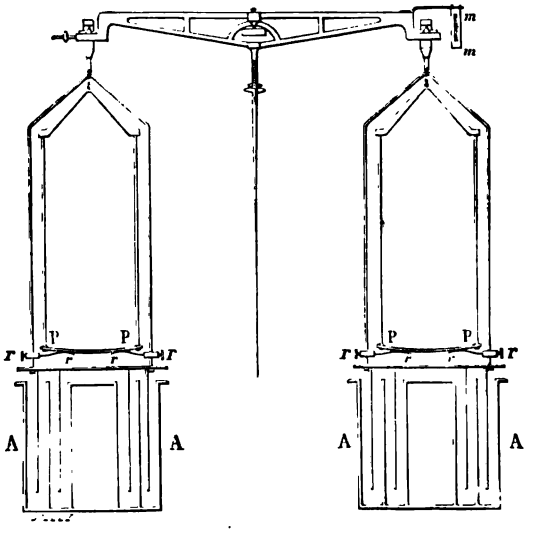
(1) Ces balances sont construites par la *Société centrale de produits chimiques,* ancienne maison Rousseau.

2° *Un microscope* fixé dans les parois de la cage et braqué sur le micromètre. Ce microscope possède un réticule et un oculaire positif.

3° *Des amortisseurs à air* (A, A). — Les *cloches* ou parties mobiles des amortisseurs sont suspendues au-dessous des plateaux. Pendant le mouvement de la balance, elles pénètrent plus ou moins dans les *cuvettes* ou parties fixes des amortisseurs (¹).

Pour faire une pesée avec cet appareil, on commence, comme de coutume, à l'aide d'une série de poids, mais on s'arrête dans les

Fig. 2.



essais successifs au poids de $0^{gr},1$; on laisse ensuite le fléau de la balance s'incliner sous l'influence de la petite différence de charge qui reste encore entre les plateaux et on lit directement sur le micromètre, à l'aide du microscope, le restant de la pesée au $\frac{1}{4}$ ou au $\frac{1}{10}$ de milligramme.

Les avantages de ce système sont les suivants :

(¹) Les amortisseurs à air ont déjà été employés avec succès par MM. Bichat et Blondlot dans leur électromètre absolu, qui affecte précisément la forme d'une balance (voir *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. V, p. 325 et 457; 1886).

1° On évite tous les essais relatifs aux plus petits poids, c'est-à-dire la partie la plus longue et la plus délicate d'une pesée ordinaire.

2° L'emploi du microscope permet de placer le centre de gravité du fléau beaucoup plus bas que dans les balances ordinaires. Il en résulte une grande rapidité dans les mouvements de l'instrument.

3° Sous l'influence de l'amortissement, le fléau s'arrête en quelques secondes dans sa position d'équilibre.

4° La grande distance du centre de gravité à l'arête du couteau central permet d'obtenir facilement un réglage tel que la sensibilité soit indépendante de la charge placée dans les plateaux [1].

Détails de la construction de la balance. — La balance est montée sur un plan de verre qui supporte à la fois la colonne centrale, la cage et les boîtes des amortisseurs.

Le micromètre, obtenu par un procédé photographique, porte des traits et des chiffres. Il est généralement disposé pour fonctionner sur une étendue de 200^{mgr}. La chiffraison va de 0 à 200, mais chaque milligramme est divisé en $\frac{1}{2}$ (soit 400 divisions en tout). On apprécie sans hésitation la position du fil du réticule du microscope au $\frac{1}{5}$ d'une division près; on a ainsi le $\frac{1}{10}$ de milligramme.

Le fléau porte diverses pièces de réglage : une première pièce sert pour le micromètre, dont la direction doit être réglée avec soin. Des pièces spéciales servent à régler la longueur des bras, la position des couteaux, la position du centre de gravité du fléau.

---

[1] Le mode de lecture à l'aide d'un microscope braqué sur un micromètre mobile, fixé à l'extrémité de l'aiguille d'un instrument, est très avantageux et peut être appliqué à tous les appareils apériodiques. Même avec un faible grossissement, on a une sensibilité beaucoup plus grande qu'avec les échelles à réflexion : le nombre de divisions sur le micromètre peut être aussi grand que l'on veut, sans qu'il en résulte la moindre gêne; enfin, avec ce mode de lecture, les instruments sont plus ramassés, ne comportent pas d'installation spéciale et ne nécessitent pas l'obscurité. Par contre, ce système présente quelques inconvénients; pour que l'on puisse faire les lectures, il est nécessaire que l'instrument soit apériodique ou tout au moins s'arrête rapidement; enfin on est obligé d'avoir l'œil devant un oculaire, ce qui est parfois gênant. MM. Curie frères ont déjà appliqué cette disposition dans la construction d'un électromètre à bilame de quartz (*Journal de Physique*, 2e série, t. VIII, p. 162; 1889).

En tournant un bouton molleté, on peut déplacer légèrement le réticule du microscope. On peut compenser ainsi, immédiatement avant chaque pesée, les très petites différences de poids accidentelles qui existent toujours entre les deux côtés d'une balance.

Dans tout instrument de mesure, on doit régler convenablement :

1° La sensibilité;
2° La précision :
3° La rapidité des déterminations.

C'est à ce triple point de vue que nous allons passer en revue les organes de la balance.

Lectures au micromètre. — Lorsqu'une balance est en équilibre avec un excès de masse (m) dans l'un des plateaux, le fléau est incliné d'un angle θ donné par la formule

$$\tang\theta = \frac{mL}{Md}, \tag{1}$$

M étant la masse du fléau;
L la distance entre l'arête du couteau central et celle d'un des autres couteaux;
d la distance de l'arête du couteau central au centre de gravité du fléau.

L, M et d étant des constantes, on voit que la masse m est proportionnelle à la tangente de l'angle de déviation. Pour déduire exactement la masse m de la déviation, c'est donc la tangente et non l'angle qu'il s'agit de mesurer et que l'on mesure en effet dans le dispositif adopté.

Lorsque l'appareil est bien réglé, le prolongement du trait fixe horizontal du réticule du microscope doit passer par l'axe de rotation du fléau, et l'échelle micrométrique pour égalité de poids dans les plateaux doit être parallèle au trait vertical du réticule.

Quand la déviation s'est produite sous l'effet d'une différence de charge, le micromètre n'est plus vertical, et les traits de cette échelle sont légèrement inclinés vis-à-vis du trait horizontal du réticule du microscope. Cette circonstance ne donne aucune incertitude dans les lectures, lorsque les traits de l'échelle sont très courts et les déviations très petites.

L'expérience montre que les lectures au micromètre sont proportionnelles aux différences de charge à une approximation au moins égale à $\frac{1}{1000}$ de l'échelle totale. Il faut toutefois pour cela que la balance soit construite avec soin (la solidité et la fixité de l'arrêt semblent être une des conditions principales pour avoir de bons résultats). Le réglage des couteaux doit être aussi parfait que possible.

Invariabilité de la sensibilité avec la charge. — La formule (1) n'est rigoureusement exacte que si les arêtes des trois couteaux sont dans un même plan. S'il en est autrement, la sensibilité dépend de la charge M_1 placée dans les plateaux.

Supposons l'arête du couteau central à une distance $\mathfrak{I}$ au-dessus du plan passant par les arêtes des couteaux des extrémités, on a alors sensiblement

$$\tan\theta = \frac{ml}{Md + 2M_1\mathfrak{I}}. \tag{2}$$

Pour que les indications du micromètre soient les mêmes, quelle que soit la charge M_1 dans les plateaux, il est de toute nécessité que $\mathfrak{I}$ soit nul ou très petit, de telle sorte que $2M_1\mathfrak{I}$ soit négligeable devant Md. Ce résultat est pratiquement obtenu, d'une façon parfaite, au moyen des vis de réglage placées sous les couteaux. Il se trouve grandement facilité par l'emploi du microscope pour lire les déviations. En effet, les angles correspondant à une même différence de poids sont environ cent fois plus faibles que dans les balances ordinaires. C'est-à-dire que la distance d du centre de gravité à l'arête du couteau central est environ cent fois plus grande que d'ordinaire. Ainsi, dans une balance de 500^{gr} avec aiguille donnant le $\frac{1}{10}$ de milligramme, la distance d est seulement de $\frac{2}{100}$ de millimètre; dans la même balance avec lecture au microscope, on a $d = 2^{mm}$. Il en résulte que la même valeur de $\mathfrak{I}$, négligeable devant $d = 2^{mm}$, ne l'est pas devant $d = \frac{2}{100}$ de millimètre. Un petit défaut de réglage donnant une variation de $\frac{1}{500}$ dans la sensibilité pour la charge maximum dans le premier cas donnerait une variation de sensibilité de $\frac{1}{5}$ dans le second cas.

Flexion du fléau. — La flexion doit être bien faible dans les fléaux de balance, puisque l'on parvient à avoir une sensibilité in-

variable avec la charge. Nous avons voulu toutefois nous rendre compte de ce fait par des expériences directes. On fixe sur le fléau d'une balance trois petits micromètres, deux dans le voisinage des couteaux extrêmes et un vers le centre du fléau. Sur ces trois micromètres sont braqués trois microscopes fixes munis de réticules; on observe les trois micromètres avant et après avoir placé des poids dans les plateaux. On évite évidemment par cette méthode toute cause d'erreur provenant d'un mouvement d'ensemble du fléau. En opérant avec un fléau d'une balance de 500^{gr}, on trouve que la flexion très faible est proportionnelle à la charge. L'arête du couteau central s'écarte seulement de 11 microns de la ligne qui joint les arêtes des couteaux extrêmes, lorsque l'on charge les plateaux avec 500^{gr}.

Si faibles que soient des quantités de cet ordre de grandeur, elles devraient cependant avoir une action appréciable sur la sensibilité, qui devrait varier proportionnellement au carré de la charge. On peut s'en assurer par un exemple numérique et en se servant de la formule (2). Mais une compensation partielle doit se faire sans que l'on s'en doute au moment où l'on règle les couteaux; pour obtenir le meilleur effet, on doit placer les arêtes des couteaux extrêmes un peu au-dessus de l'arête du couteau central à une distance $\mathfrak{I}_1$; on a alors $\mathfrak{I} = -\mathfrak{I}_1 + KM_1$, et la formule (2) devient

$$(3) \qquad \operatorname{tang}\alpha = \frac{mL}{Md - 2M_1\mathfrak{I}_1 + 2KM_1^2},$$

où K dépend des propriétés élastiques du fléau, M_1 étant la charge variable placée dans les plateaux.

En discutant la façon dont varie la sensibilité, on voit que pour $\mathfrak{I}_1 = 0{,}83KM_2$, où M_2 représente la charge maximum et KM_2 la flexion maximum, on est dans les meilleures conditions. La sensibilité commence par augmenter quand on charge les plateaux; elle passe par un maximum, reprend sa valeur première pour une charge égale à 0,83 de la charge maximum, puis devient un peu plus faible pour les charges supérieures à celle-là; mais jamais la sensibilité ne varie plus que du $\frac{1}{6}$ de la variation qu'elle aurait éprouvée par la flexion si les trois couteaux avaient été réglés dans un même plan au début. Ainsi cette compensation instinctive qui

se produit dans le réglage rend encore six fois plus faibles les effets déjà presque insensibles dus à la flexion.

Influence des dimensions de l'arête des couteaux. — Les arêtes des couteaux peuvent être considérées dans une première approximation comme formées de surfaces cylindriques d'un très faible rayon de courbure. Cette circonstance ne change en rien les indications de l'instrument si les surfaces cylindriques sont bien régulières. Les trois lignes passant par les centres de courbure des sections droites de chacune des surfaces jouent le même rôle que des arêtes vives, et ce sont ces trois lignes qui doivent être dans un même plan pour que la sensibilité soit indépendante de la charge. Donc, quand les couteaux sont un peu émoussés, on peut encore avoir de très bons résultats en relevant encore un peu plus que de coutume les couteaux des extrémités au-dessus de l'arête du couteau central.

Loi du mouvement de la balance. — Lorsque la balance fonctionne sans amortissement, elle oscille indéfiniment comme un pendule. Seulement l'emploi du microscope, en abaissant le centre de gravité, rend les mouvements dix fois plus rapides.

Comme nous le verrons plus loin, les amortisseurs donnent à chaque instant une force antagoniste sensiblement proportionnelle à la vitesse. L'équation différentielle du mouvement avec amortissement sera de la forme

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} + 2a\frac{\partial \theta}{\partial t} + b^2\theta = 0, \tag{4}$$

θ représentant l'angle de déviation compté à partir de la position d'équilibre, a et b étant des constantes, a étant proportionnel au coefficient d'amortissement.

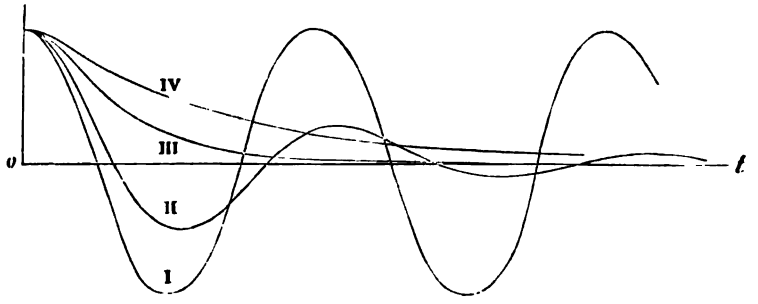
Si l'on suppose que l'amortissement, d'abord nul, prend successivement des valeurs de plus en plus grandes, on réalisera successivement tous les types de mouvement, dont quelques-uns sont représentés (*fig.* 3).

Le mouvement, d'abord pendulaire (courbe I), devient oscillatoire avec amplitudes successives décroissantes (courbe II); en même temps la pseudo-période va en augmentant. Puis, pour le

mouvement critique correspondant à $a^2 = b^2$ (courbe III), le mouvement devient apériodique, c'est-à-dire que le fléau se rapproche toujours de sa position d'équilibre sans la dépasser jamais. Puis, pour des amortissements plus grands encore, le mouvement devient de plus en plus lent, et la courbe s'étale de plus en plus (courbe IV).

Quel sera le meilleur amortissement pour que la déviation se réduise définitivement en un temps aussi court que possible, au $\frac{1}{1000}$, par exemple, de sa valeur initiale? Avec un amortissement trop faible, la balance oscillera un nombre considérable de fois avant que l'on obtienne ce résultat. Avec un amortissement trop fort, le mouvement sera trop lent. La théorie et l'expérience montrent que le meilleur mouvement est un mouvement très voisin du mouvement apériodique critique qui satisfait à la relation $a^2 = b^2$.

Fig. 3.



Si l'on ne peut réaliser exactement ce mouvement, la théorie et l'expérience montrent également qu'il vaut mieux s'en écarter dans le sens d'un amortissement un peu trop faible que dans celui d'un amortissement trop fort.

On voit facilement que $(b^2 - a^2)$ augmente avec la charge M, dans les plateaux; il est donc impossible d'avoir $b^2 - a^2 = 0$. quelle que soit la charge; on a alors adopté la règle pratique suivante :

L'amortissement est tel que la balance non chargée réalise sensiblement le mouvement critique pour lequel $b^2 = a^2$.

Lorsque la balance a sa charge maximum, on doit alors attendre trois ou quatre oscillations rapides avant l'arrêt.

Des amortisseurs à cloche. — Après avoir essayé des amortisseurs magnétiques ou à liquides, j'ai fini par adopter, comme étant de beaucoup préférables, les amortisseurs à air. Ils se composent de cylindres concentriques avec fond formant une espèce de *cloche* suspendue au-dessous des plateaux et entraînée comme ceux-ci dans le mouvement de la balance. Au-dessous de ce système s'en trouve un autre analogue, mais renversé et fixe : c'est la *cuvette* de l'amortisseur. Les cylindres des systèmes supérieurs et inférieurs ont des diamètres un peu différents, de telle sorte que les cylindres du système supérieur mobile plongent dans les gouttières laissées entre les cylindres inférieurs fixes, sans jamais toucher aux parois. La coupe donne un système en chicane (*fig.* 2).

Quand le fléau s'incline, la cloche pénètre plus ou moins dans la cuvette et la quantité d'air varie dans la cloche. L'air ne peut circuler instantanément par le chemin long et rétréci qu'il est obligé de suivre entre les cylindres; il en résulte des variations de pression qui suffisent pour produire l'amortissement.

Détermination du coefficient d'amortissement d'après les dimensions de l'amortisseur. — Dans les amortisseurs, l'air de la cloche se met en équilibre avec l'air extérieur en un temps inappréciable vis-à-vis de la durée d'oscillation des balances; cela résulte du fait même du fonctionnement de l'appareil. En effet, les forces mises en jeu devant être de l'ordre de grandeur des centigrammes, il suffirait que le gaz restât sans s'écouler sous la cloche pendant que celle-ci se déplace de $\frac{1}{100}$ de micron seulement pour qu'il en résultât une force antagoniste de 5^{cgr} avec une cloche de 7^{cm} de diamètre et une chambre à air de 1^{cm} de hauteur. On peut donc, à chaque instant, supposer que tout se passe comme si la cloche avait une vitesse de régime.

Soient

V le volume du gaz sous la cloche;
v la vitesse verticale de la cloche;
R le rayon de base de la cloche;
p l'excès de pression sous la cloche;
t le temps.

On a

$$dV = \pi R^2 v\, dt. \tag{5}$$

On trouve, pour la variation du volume d'un gaz qui s'écoule entre deux parois planes parallèles et rapprochées,

$$\frac{dv}{dt} = \frac{ae^3}{12 l \eta} p,$$

e étant la distance entre les deux surfaces ;
l la longueur parcourue par le gaz ;
a la largeur de la section d'écoulement ;
η le coefficient de frottement intérieur de l'air.

Cette formule s'applique approximativement si, au lieu de surfaces planes, on a des surfaces cylindriques de rayon un peu grand vis-à-vis de leurs distances [1].

On a ici

$$a = 2\pi R,$$

d'où

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{\pi R e^3}{6 l \eta} p; \tag{6}$$

les équations (5) et (6) donnent

$$p = -\frac{6 l \eta R}{e^3} v. \tag{7}$$

La force qui résulte de cette variation de pression est

$$F = \pi R^2 p = -\frac{6\pi l \eta R^3}{e^3} v;$$

en désignant par γ les coefficients d'amortissement $\frac{F}{v}$, c'est-à-dire la force antagoniste pour l'unité de vitesse, on a

$$\gamma = \frac{6\pi l \eta R^3}{e^3}. \tag{8}$$

---

[1] On a exactement pour le débit entre deux surfaces cylindriques concentriques, ayant R et r comme rayons,

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\pi}{8 l y}\left[(R^4 - r^4) - \frac{(R^2 - r^2)^2}{L\frac{R}{r}}\right] p.$$

Détermination du coefficient d'amortissement par expérience. — On peut calculer d'avance γ par la formule qui précède; on peut aussi le mesurer en étudiant le mouvement de la balance. L'équation différentielle de ce mouvement sera sensiblement

$$(9) \qquad (M\rho^2 + 2M_1L^2)\frac{\partial^2\theta}{\partial t^2} + L^2\gamma\frac{\partial\theta}{\partial t} + Mdg\theta = 0,$$

θ étant l'angle de déviation de la balance, g l'intensité de la pesanteur, γ l'amortissement total des amortisseurs, ρ le rayon de giration du fléau, et les autres lettres ayant même signification que précédemment. On peut vérifier facilement les conséquences de cette formule; en faisant varier la charge des plateaux M_1 ou la hauteur du centre de gravité, on obtiendra divers genres de mouvement à son gré.

Dans le cas où l'on veut mesurer γ, il vaut mieux choisir un mouvement oscillatoire pas trop amorti, afin d'avoir un nombre suffisant d'oscillations pour faire une bonne mesure de la pseudo-période T (durée d'une oscillation double) et du décrément logarithmique λ; on a

$$(10) \qquad \gamma = \frac{4\lambda}{T}\,\frac{M\rho^2 + 2M_1L^2}{L^2}.$$

Le moment d'inertie $M\rho^2$ du fléau peut se déterminer soit en faisant osciller le fléau seul après avoir déterminé d par la valeur de la sensibilité de la balance, soit en le faisant osciller autour d'un axe plus éloigné que le couteau du centre de gravité en le suspendant à l'aide de deux fils.

En faisant osciller la balance avec les plateaux seuls, on détermine aussi un petit terme de correction provenant de l'amortissement qui se fait en dehors de l'amortisseur.

Pour simplifier la construction, nous employons généralement des amortisseurs formés d'une seule cloche ABCDE (*fig.* 4) plongeant dans une gouttière cylindrique. L'amortissement est le même, que le dessus $\overline{BD}$ du milieu de la caisse de l'amortisseur soit ouvert ou fermé: ce résultat est bien conforme avec la théorie, puisque le volume de la chambre à air n'intervient pas.

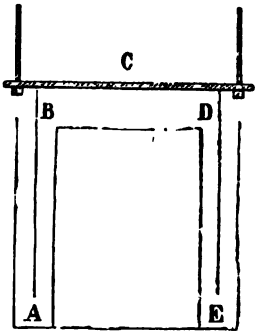
Voici, pour quelques amortisseurs de dimensions variées, les valeurs de γ mesurées par l'amortissement de la balance et cal-

culées par la formule (8)

$$\gamma = \frac{6\pi l \eta R^3}{e^3},$$

dans laquelle e est la distance entre la cloche et les parois; $l = 2\overline{AB}$ est le chemin parcouru par le gaz.

Fig. 4.



Nous avons pris $\eta = 0{,}00019$ en employant toujours les unités C.G.S. (γ est la force antagoniste en dynes pour une vitesse de la cloche de 1^{cm} par seconde).

l.	R.	e.	γ calculé.	γ mesuré.
14,8	2,60	0,35	21,8	20,0
7,4	2,60	0,35	10,9	10,5
21,0	5,06	0,29	400,0	390,0
15,4	3,53	0,26	138,0	125,0
15,1	3,54	0,26	136,0	130,0
14,2	2,55	0,21	90,4	80,0
14,8	2,55	0,22	82,3	94,0
7,4	2,55	0,21	46,7	49,0

La distance e est connue d'une façon très incertaine, et elle intervient par sa troisième puissance dans la formule; des différences de $\frac{1}{10}$ à $\frac{2}{10}$ de millimètre dans la valeur de e suffisent pour expliquer les écarts entre le calcul et l'expérience. On voit que ces écarts sont d'autant plus prononcés que la valeur de e est plus faible.

Tout défaut de réglage dans la position de la cloche tend à diminuer l'amortissement.

On voit qu'on peut, dans un but déterminé, choisir approximativement l'amortisseur nécessaire; par exemple, dans la construction des balances, on cherche l'amortissement qui, sans poids dans les plateaux, donne le mouvement où les deux racines de l'équation caractéristique de l'équation différentielle sont égales entre elles; on a, dans ce cas,

$$\gamma = \frac{2}{L^2}\sqrt{M g d(M\rho^2 + 2M_1 L^2)}. \tag{11}$$

Les quantités qui rentrent dans cette formule peuvent être évaluées approximativement avant la construction définitive, en prenant, par exemple, pour ρ les $\frac{2}{3}$ de L et pour M_1 le poids approximatif des plateaux et de l'amortisseur. Quant à d, il est déterminé par la sensibilité qu'on veut donner à la balance, qui elle-même dépend de la grandeur des divisions du micromètre.

Pour un modèle de balance dont le fléau pèse 100^{gr} avec un micromètre donnant $\frac{1}{20}$ de millimètre par milligramme, il nous a fallu un amortissement total de 240, soit 120 par amortisseur. Pour la même balance avec centre de gravité cent fois moins loin du couteau (balance ordinaire), il faudrait un amortisseur dix fois moindre. On a avantage, au point de vue de la légèreté, à prendre des amortisseurs ayant la hauteur égale au diamètre.

VII. — DOSAGE DU SOUFRE.

Méthode colorimétrique de Wiborgh.

Le professeur Wiborgh, de l'École des Mines de Stockholm, a imaginé une méthode colorimétrique pour dosage du soufre qui est basée sur la teinte que prend une toile imprégnée d'un sel de cadmium en présence de l'hydrogène sulfuré. La teneur en soufre est déduite par comparaison avec une échelle de teintes établie par l'auteur.

Voici le mode d'opérer :

L'échantillon du fer, acier ou fonte, est pesé à l'avance et placé dans un petit tube en verre. La quantité de matière à prendre dépend de la quantité de soufre contenu. L'appareil se compose d'une fiole à large base, dans le goulot de laquelle est rodée la

pointe d'un entonnoir cylindrique à rebords. La fiole reçoit latéralement, par un tube à entonnoir et robinet, l'acide dilué dont nous parlerons tout à l'heure.

On commence par laver soigneusement l'appareil pour qu'aucune trace d'acide des opérations précédentes ne vienne vicier la réaction.

On verse dans la fiole 150^{cc} d'eau distillée. On ajoute directement l'échantillon à essayer, ou bien on descend le tube qui contient cet échantillon, et, au moyen d'un fil de platine, on maintient ce tube suspendu bien verticalement au milieu du liquide.

L'appareil tout entier est placé sur le bain de sable, bien verticalement, jusqu'à ébullition de l'eau. Cette ébullition ne doit pas être tumultueuse, mais l'entonnoir cylindrique supérieur doit être bien rempli de vapeur. On s'attache à ce que, dans tous les essais comparatifs, l'intensité de cette ébullition soit sensiblement la même.

Quand le cylindre-entonnoir s'est échauffé par la vapeur qui s'y condense (ce qui arrive trois à quatre minutes après le début de l'ébullition), on place sur le rebord de l'entonnoir une rondelle en caoutchouc; sur celle-ci une feuille de toile réactif au cadmium, une seconde rondelle de caoutchouc, et enfin une rondelle en bois. Le tout, formant obturation, est serré sur les rebords de l'entonnoir cylindrique par des pinces métalliques.

La vapeur traverse cette sorte de tamis pendant deux à trois minutes, imprègne le tissu réactif. Pendant ce temps, on a rempli l'entonnoir latéral à robinet avec 8^{cc} à 10^{cc} d'acide sulfurique dilué (1^{vol} SO^3 à la densité 1,83, avec 3^{vol} d'eau).

On ouvre le robinet et l'on fait couler l'acide goutte à goutte dans la fiole.

On ne doit pousser l'ébullition que quelques minutes après la dissolution complète du métal, ce que l'on apprend bien vite à reconnaître par le dégagement de gaz pendant l'attaque.

Les gaz sulfureux sont ainsi tous chassés du liquide et traversent l'obturateur réactif. On défait les pinces, on prend la toile et on la sèche entre du papier filtre. On a soin de mettre les toiles à l'abri de la lumière, qui en altère la couleur, surtout sous l'influence de l'humidité. En comparant la toile réactif, dont la couleur varie du jaune clair à l'orange foncé, avec l'échelle des couleurs

établie par Wiborgh, on évalue la teneur en soufre du fer essayé. Si, par suite d'une ébullition trop prolongée ou trop tumultueuse, la pression dans l'appareil avait déformé la toile et l'avait trop tendue ou gondolée, l'expérience est à recommencer.

Cette méthode très élégante, très rapide et très précise, n'a que l'inconvénient d'exiger un appareil et des toiles réactifs spéciales, mais faciles à se procurer.

VIII. — DÉTERMINATION DU POUVOIR CALORIFIQUE DU CHARBON.

Méthode de O. Gmelin.

Tout récemment, M. O. Gmelin (*Œst. Zeits.*, p. 365 et 660) a indiqué une méthode très simple pour la détermination du pouvoir calorifique du charbon.

Il dose l'eau hygrométrique et la teneur en cendres du charbon et calcule le pouvoir calorifique d'après la formule

$$p = [100 - (H^2O + \text{cendres})] \times 80 - c \times H^2O.$$

Le coefficient c varie suivant la teneur en eau hygroscopique et a pour valeur :

Teneur en eau.			
1 à 3	pour 100 et au-dessous	$c =$	-4
3 à 4,5	» »	$=$	6
4,5 à 8,5	» »	$=$	12
8,5 à 12	» »	$=$	10
12 à 20	» »	$=$	8
20 à 28	» »	$=$	6
Au-dessus de 28 pour 100.....		$=$	4

Les chiffres ainsi obtenus concordent avec ceux fournis par le calorimètre.

IX. — LABORATOIRE D'ESSAI.

Nous croyons utile, par ce document complémentaire, d'indiquer les principales substances, les appareils et le matériel de laboratoire nécessaires aux méthodes d'essais contenues dans cet Ouvrage.

Réactifs et produits divers.

Acétate d'ammoniaque pur.
» de plomb pur.
» de soude pur.
Acide acétique pur.
» azotique pur.
» chlorhydrique pur.
» chromique pur.
» fluorhydrique pur.
» phosphorique anhydre.
» pyrogallique pur.
» sulfurique pur.
» tartrique pur.
Alcool absolu.
Alcool ordinaire à 90°.
Ammoniaque pure.
Azotate d'argent.
Baryte hydratée pure.
Bicarbonate de soude pur.
Bichromate de potasse pur.
Bioxyde d'hydrogène (eau oxygénée).
Brome.
Caméléon.
Carbonate d'ammoniaque pur.
» de baryte pur.
» de potasse pur.
» de soude pur.
Chaux sodée.
Chlorate de potasse pur.
Chlorure d'ammonium pur.
» d'antimoine pur.
» de baryum pur.
» de calcium pur.
» cuivreux pur.
Chlorure cuivrique pur.
» de cuivre ammoniacal pur.
» d'étain pur.
» de fer pur.
» de manganèse pur.
» de plomb pur.
» de potassium pur.
Eau distillée.
Eau régale.
Éther.
Ferricyanure de potassium pur.
Ferrocyanure de potassium pur.
Hydrate de potasse pur.
» de soude pur.
Hypochlorite de soude pur.
Hyposulfite de soude pur.
Iode.
Iodure de potassium pur.
Liqueur de savon.
Mercure.
Molybdate d'ammoniaque.
Nitrate d'ammoniaque pur.
» de potasse pur.
Oxalate d'ammoniaque pur.
» de potasse pur.
Oxyde d'antimoine pur.
» de cuivre pur.
» de zinc pur.
Phénolphtaléïne.
Phosphate de soude pur.
Permanganate de potasse pur.
Ponce potassique.
Salpêtre pur.
Salicylate de soude.
Sel ammoniac pur.
Sel d'oseille pur.
» de seignette pur.
Sesquicarbonate d'ammoniaque pur.
Sulfate de cuivre pur.
» de fer pur.
» de zinc pur.
» de potasse pur.
Sulfate de potasse acide pur.
Sulfocyanure de potassium pur.
Sulfure d'ammonium pur.
» de baryum pur.
» de fer.
» de sodium pur.
Teinture de tournesol.
Zinc granulé pur.

Appareils et Instruments.

Appareil à production d'air carburé.
» pour la détermination du carbone, d'Ullgreen.
» pour la détermination du carbone, de Classen.
» pour la détermination du carbone, de Jüptner.
» pour la détermination du carbone, du Dr Gmelin.
» pour la détermination du carbone, de Wiborgh.
» pour la détermination du carbone, d'Eggertz.
» pour la détermination du carbone (méthode colorimétrique).
» pour le dosage du soufre, de Classen et O. Sauer.
» à électrolyse pour le dosage du fer.
» de Bunte, pour le dosage de l'hydrogène, de l'hydrogène carboné et de l'oxyde de carbone.
» d'Orsat, pour l'analyse des gaz.
» de Schellhammer, pour l'analyse des gaz.
» à succion de Schwackhœfer.
» Winkler.
» Kipp.
» Frésénius et Will, pour le dosage de l'acide carbonique.
» Geissler, pour le dosage de l'acide carbonique.
» de Schœne, pour essais de l'argile.
» Sainte-Claire Deville, pour production de gaz

Agitateurs.
Aspirateurs.
Bain de sable.
Bain-marie.
Bain-marie conique.
Bec Bunsen.
» Terquem.
Balance Roberval 2kg.
» » 5kg.
« de précision pesant 50gr au $\frac{1}{2}$ milligramme.
» de précision pesant 100gr au $\frac{1}{2}$ milligramme.
Boîte à réactifs de 35 fl. de 125gr.
Burette de Bunte.
» de Gay-Lussac.
» de Geissler.
» de Mohr.
» de Reischauer.
» de Rammelsberg.
» à tube d'affluence.
Carton d'amiante.
Capsules porcelaine.
Coton de verre.
Cuve à mercure.
Essoreuse.
Entonnoirs à robinet.
Étuve à air à robinet.
» à eau.
Exsiccateur Schrötter.
Éprouvettes à pied et à bec.
» graduées.
Fioles fond plat (matras) et ballons.
Fioles jaugées.
Hotte de chimiste.
Fourneau à incinération avec brûleur et bain de sable.
Four de Hempel.
» Perrot.
Lampe à alcool en verre.
» Berzélius.

Burette Sainte-Claire Deville avec flacon de Mariotte.
» à soufflerie de Herapath-Bunsen.
Mortier d'agate.
Nacelles porcelaine.
Papier à filtrer blanc.
» » » Berzélius.
» » » Suédois.
Papiers à réactifs.
Pince à bouts de platine.
Pince de chimiste en nickel.
» » en fer nickelé.
Pince en bois.
» à ressort pour burette de Mohr.
Picnomètres.
Pipettes jaugées à 1 trait.
» » 2 traits
Pissettes à eau distillée.
Platine (creusets, capsules, lames, spatules et fils).
Pompe Bunsen.
Soufflet de forge à pédale.
Support en bois pour burettes.
Thermomètres en métal pour burettes.
Tubes verre vert pour la combustion.
Triangles en terre de pipe.
Tamis laiton.
Toile de fer.
Tubes en porcelaine.
Verres de Bohême.
» de montre.
» » rodés et accouplés.
» à expérience.
» gradués.
Vases à précipité.
» à saturation.
» colorimétriques de Wiborgh.

Nous recommandons pour les installations de laboratoires, ainsi que pour les rassortiments, la Société Centrale de Produits chimiques, 44 *et* 42, *rue des Écoles, à Paris.*

FIN.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

A

Acétate d'ammoniaque, 95, — de plomb, 95, — de plomb (sous), 102, — de soude, 102.

Acides (proportion aux bases dans les lits de fusion, d'après Jüptner), 184, — acétique, 95, — azotique, 95, — carbonique (dans les minerais), 158, — carbonique (dans les gaz), 240, 242, 247, 256, 258, 266, 269, — carbonique (libre dans les eaux), 213, — carbonique (dans les minerais) d'après Pettenkofer, 160, — chlorhydrique, 95, — chlorhydrique bromé, 96, — chlorhydrique (sa dilatation), 89, — chlorhydrique (liqueur titrée), 104, — chromique, 96, — fluorhydrique, 96, — libres (réactions), 67, — muriatique, 96, — oxalique (sa dilatation, 89, — (préparation de sa liqueur pour le dosage de la chaux et de la strontiane d'après S. Fleischer), 180, — phosphorique (dans les minerais), 183, — anhydre, 96, — vitreux, 96, — pyrogallique, 96, — sulfurique, 96, — sulfurique (dosage d'après Wildenstein), 183, — sulfurique dans les eaux, 213, — sulfurique (sa dilatation), 89, — sulfurique (liqueur titrée), 105, — sulfurique dans les minerais, d'après Wildenstein, 183, — sulfurique (viscosité et écoulement), 85, — tartrique, 96, — titanique (son dosage), 161.

Acidité des laitiers d'après Jüptner, 189.

Acier (essais sur le fer et l'acier, 113.

Air carburé (pour appareils de chauffage), 20, — (sa composition pour chauffage), 22, — (quantité de vapeur d'eau contenue à diverses températures), 312.

Alcalis (dosage), 170.

Alcool absolu et ordinaire, 96, — (lampes à), 15.

Alliages pyrométriques de Prinsep, 309.

Alumine (dosage), 172.

Amiante (carton), 29, — (filtres), 36.

Ammoniaque, 96, — dans les gaz, 236, — (liqueur titrée), 105, — (carbonate), 97, — (molybdate), 100.

Ammonium (chlorure), 98, — (sulfure), 103.

Analyses (leur non-concordance), 6, — chimiques (leur degré d'exactitude), 1, — (types divers : fers, fontes, ferro-manganèse, acier, etc.), 312, — élémentaires, 216, — des gaz, 229, — (appareils divers), 237, — (calculs), 240, 250, 255, 271, — par réduction, 14, — volumétriques, 71.

Anhydride phosphorique, 96.

Antimoine (dosage), 178.

Appareil de Schwackhœfer pour gaz, 259, — de Stead, 237, — Winkler, 253, — de Geissler pour acide carbonique, 158, — d'Orsat, 257, — pour analyses élémentaires, 216, — de Schwackhœfer, pour recueillir les gaz, 230.

Argent (dosage d'après Volhard), 176.

Argent (azotate), 97. — (liqueur titrée), 106.

Argile (analyse), 192, — (analyse rationnelle d'après Séeger), 207, — (détermination du degré réfractaire d'après Bischof), 208, — (triangles pour creusets, 60.

Arsenic (dosage), 178.

Arzberger (sa trompe ou pompe à air), 33.

Aspirateur (voyez *filtration*), 33, — à gaz de Schwackhœfer, 230.

Attaque par la voie sèche, 13.

Azotate d'argent, 97, — (liqueur titrée), 106.

Azote (dosage), 141, 219, 240, 252, 256.

B

Bain-marie, 28, 43, — de sable, 29, 43.

Balance d'analyse, 48, — rapide à analyses, 52, — (sa place), 53, — P. Curie, apériodique, 333.

Balling (C.A.M.), dosage du cadmium, 78, — (calcul des lits de fusion), 184, — dosage du zinc, 182.

Bauer et Classen (dosage du soufre dans le fer et dans l'acier), 136.

Baryte (dosage par Wildenstein), 172. — hydratée, 97, — caustique (oxyde de baryum), 97.

Baryum (sulfure de), 183.

Bases (proportion aux acides dans les lits de fusion d'après Jüptner), 184.

Bell (J.-L.) (essais sur la température des hauts fourneaux), 283.

Berthier (effet calorifique des combustibles), 221.

Berzélius (dosage du carbone dans le fer et l'acier), 126, — (sa lampe), 15.

Bessemer (gaz du convertisseur), 232.

Bicarbonate de soude, 97.

Bichromate de potasse, 97.

Bilan d'un haut fourneau, 292.

Bioxyde d'hydrogène, 97.

Bischof (degré réfractaire des argiles), 208.

Bismuth (dosage), 178.

Briques réfractaires (analyse de l'argile), 192.

Brome, 97.

Brûleurs divers pour laboratoire, 15, 18.

Borda (sa double pesée), 53.

Bunge (sa balance d'analyse), 52.

Bunsen (son brûleur), 18, — (lavage des précipités), 37, — (sa pompe à air), 35.

Bunte (sa burette à gaz), 244.

Burettes, 69, — (écoulement rémanent), 83, — de Gay-Lussac, de Geissler, 70, — Mohr, 69, — Rammelsberg, 70, — Reischauer (à soupape), 71.

C

Cadmium (dosage d'après Balling), 178.

Calcination (pertes par), 157.

Calcul des lits de fusion dans les hauts fourneaux, 184.

Calibrage des vases gradués, 75, — d'après Gawalowski, 76.

Calibres pour filtres, 32.

Calorifique (effet absolu), 220, — d'après Berthier, Schwackhœfer, 221.

Calorimètre de Schwackhœfer, 222.

Caméléon, 97.

Campêche (bois de), 65.

Capsules à évaporer, 28.

Carbonate d'ammoniaque, 97, — (sesqui) 100, — de baryte, 97, — potasse de soude, 98.

Carbone (combustion dans un courant d'oxygène), 126. — (à l'état de graphite dans le fer), 129, — chimiquement combiné (dosage), 129, — (détermination de la teneur totale dans le fer et l'acier), 113. — (dosage d'après Berzélius, combustion dans un courant d'oxygène), 126, — Classen (oxydation par l'acide chromique), 116. — Eggertz (méthode colorimétrique), 129, — Gmelin (oxydation par l'acide chromique), 121, — Jüptner, 117, — Stead (méthode Eggertz modifiée), 130. — Ullgreen (oxydation par l'acide chromique), 113. — Wiborgh (mesure du volume de CO^2), 127, — (oxyde de), 240, 242, 247, 248, 256, 258, 266, 270.

Carbonique (acide) dans les minerais, 158, — libre dans l'eau, 213, — dans les gaz, 240, 242, 247, 256, 258, 266 269, — (dosage d'après Pettenkofer), 160, 213.

Carburateurs pour laboratoires, 20.

Carton d'amiante, 29.

Cavaliers pour balance, 51.

Chalumeau à soufflerie de Herapath-Bunsen, 18.

Charbon (détermination du rendement en coke), 219.

Cendres des combustibles (analyse), 215, — des filtres, 32.

Chauffage (effet utile des installations de), 274.

Chaux (son dosage dans les minerais), 180, — sodée, 98.

Chlorate de potasse, 98.

Chlore dans l'eau d'alimentation, 213, — son dosage, 185.

Chlorure de cuivre, 99. — d'ammonium, 98, — d'antimoine, 98, — de baryum, 98, — de calcium, 98, — d'étain, 99, — de fer, 99, — de manganèse, 99.

Chromate de plomb, 99.

Chrome (dosage), 172.

Chrome (dosage d'après Peterson et Schœffel), 155.

Classen (Alexandre), détermination électrolytique du fer, 142, — (détermination du carbone dans le fer et dans l'acier), 116, — et Bauer (dosage du soufre), 136.

Cobalt (dosage d'après Donath), 182, — (dosage d'après Haswell, 181.

Coke (sa détermination dans le charbon), 219.

Colorimétrique (méthode d'Eggertz pour déterminer le carbone combiné), 129, — (méthode de Stead pour déterminer le carbone combiné), 130. — (méthode de Heine, dosage du cuivre), 154.

Combustibles, 214, — valeur calorifique, 219, — valeur calorifique (méthode de Berthier), 221, — valeur calorifique (méthode de Gmelin), 347, — valeur calorifique (méthode de Schwackhœfer), 222, — (dosage de l'eau contenue), 215, — (dosage du soufre d'après Eschka), 215, — (dosage du soufre d'après Sauer), 216, — (teneur en cendres), 215.

Combustion du carbone par l'oxygène, 126.

Cônes pour filtres, 32, — pour filtres en platine, 37.

Corrections des observations instrumentales, 6.

Coton de verre pour filtres, 36.

Creusets, 46.

Cuivre (dosage), 154, — (dosage, méthode colorimétrique de Heine), 154, — (dosage, méthode de Volhard), 179, — (chlorure double de cuivre et d'ammonium), 99, — (chlorure cuivreux et cuivrique), 99, — (oxyde de), 101, — (sulfate de), 102.

Curcuma, 65, — (papier de), 66.

Curie (**P.**) (balance apériodique), 333.

Cyanogène (dosage), 236.

Cyanure de potassium, 99.

D

Dahlia (pigment), 65.

Décantation, 32.

Densités et volumes de l'eau à diverses températures, d'après Rosetti, 88.

Dessiccation, 27.

Détermination du carbone (teneur totale), 113, — du carbone chimiquement combiné, 129, — du degré d'acidité des laitiers, 189, — du degré réfractaire des argiles, d'après Bischof, 208, — de l'effet calorifique absolu, 221, — du graphite dans le fer et l'acier, 129, — de la proportion des acides aux bases dans les laitiers, 184.

Deville (H. Sainte-Claire), sa lampe, 17.

Dilatation de l'eau de mer d'après Mülder, 88, — de l'eau de mer, d'après Munke, 88, — des liqueurs titrées usuelles, 89.

Dissolution, 28.

Donath (dosage du cobalt), 181, — et Schœffel (dosage du manganèse), 148.

Drown et Shimer (dosage du silicium), 134, — (dosage du soufre), 136, — (dosage du titane), 154.

Dureté de l'eau d'alimentation, 211.

E

Eau (quantité contenue sous forme de vapeur dans un mètre cube d'air saturé), 312, — (densité et volume à diverses températures), 88, — (dosage), 157, 287, 215, 235, — (dilatation dans le verre), 89, — d'alimentation des chaudières, 211, — d'alimentation des chaudières (acide carbonique libre), 213, — d'alimentation des chaudières (dosage du chlore contenu), 213, — d'alimentation des chaudières (dureté, titre hydrotimétrique), 213, — d'alimentation des chaudières (dosage du fer), 213, — d'alimentation des chaudières (dosage des matières organiques), 212, — d'alimentation des chaudières (résidu fixe), 212, — d'alimentation des chaudières (méthode d'analyse de Fleischer), 212, — distillée, 99, — de mer (sa dilatation), 88, — régale, 100.

Écoulement des liquides (influence de la température sur), 86, 90, — des liqueurs titrées (différence suivant le temps d'écoulement), 83.

Effet calorifique absolu des combustibles, 220, — calorifique absolu des combustibles, d'après Berthier, 221, — calorifique des combustibles, d'après Schwackhœfer, 222.

Eggertz (détermination colorimétrique du carbone dans l'acier), 129, — (dosage des scories dans la fonte), 155.

Elliot (dosage du soufre dans le fer et l'acier), 138.

Entonnoirs à filtrer, 28, 32.

Erreurs dues aux prises d'essai, 9, — de capacité des vases jaugés, 77, — des instruments, 2, — des méthodes d'analyse, 3, — d'opérations, 4, — personnelles à l'opérateur, 5.

Eschka (dosage du soufre total dans les combustibles), 215.

Essais sur le fer et l'acier, 113, — (précautions pour la prise des), 62.

Étain (dosage), 178, — (chlorure), 99.

Éther, 100.

Étuves, 28, 43.

Évaporation, 28.

Exsiccateur de Schrötter, 30.

Exactitude de l'analyse chimique, 1.

F

Fer (minerais), 156, — (essais sur le fer et l'acier), 113, — (dosage d'après Classen), 141, — (dosage d'après Margueritte), 175, — (dosage d'après Oudemans-Haswell), 174, — (dosage dans les eaux), 213, — (dosage dans les scories de réchauffage), 184, — (chlorure de), 99, — (oxyde, d'après Oudemans-Haswell), 174, — (oxydule, dosage d'après Margueritte, 175.

Ferricyanure de potassium (prussiate rouge), 100.

Ferrocyanure de potassium (prussiate jaune), 100.

Filtration, 31.

Filtres en amiante, 36, — (cendres), 32, — en coton de verre, 36.

Finkener (dosage du phosphore dans le fer et l'acier), 140.

Fioles jaugées, 68.

Flacons jaugés, 68.

Fleischer (sa méthode d'analyse des eaux), 212.

Flux oxydant et flux réducteur, 14.

Fondants (dans les lits de fusion des hauts fourneaux), 156.

Four à gaz de Hempel, 24. — à moufle de Perrot, 24.

Fourneaux à vent, 27.

Frésénius (dosage du soufre dans le fer et l'acier), 136.

G

Gawalowski (calibrage des vases gradués), 76.

Gay-Lussac (sa burette), 70.

Gaz (analyse des), 229, — calculs pour l'analyse des), 240, 250, 255, 271, — (appareil de Bunte), 244, — (appareil d'Orsat), 257, — (appareil de Schellhammer), 241, — (appareil de Schwackhœfer), 253, — (appareil de Stead), 237, — (appareil de Winkler), 253, — (appareil à recueillir les), 230, — (appareil à recueillir les gaz des convertisseurs Bessemer), 233, — (appareil à recueillir les gaz de Schmiedhammer), 233, — (appareil de Schwackhœfer à recueillir les gaz), 230, — (fourneaux à), 24, — inclus dans l'acier, 141, — (transformation de la composition en volume en composition en poids), 274.

Gazogènes (étude des), 291.

Geissler (sa burette), 70.

Gintl (**W.**) dosage du soufre dans le fer et l'acier), 138.

Glaser (appareil à combustion pour l'analyse élémentaire), 216.

Gmelin (détermination du carbone dans le fer et l'acier), 121, — (détermination du pouvoir calorifique du charbon), 347.

Goudron (détermination dans les gaz), 235, — (bleu de) ou pittacalle, réactif, 65.

Graphite (analyse), 229, — (dosage dans le fer et l'acier), 129.

Grisou, 243, 249, 267.

H

Hampe (dosage du manganèse), 145.

Haswell (**Alex. A.**) (dosage du cobalt), 181, — (dosage du mercure), 176, — (dosage du phosphore), 140, — (dosage du plomb), 175.

Hauts fourneaux (établissement de leur bilan), 292, — (température, essais de J. Lowthian Bell), 283.

Heine (dosage colorimétrique du cuivre), 154.

Hématine, 65.

Hempel (son fourneau à gaz), 24.

Herapath (Bunsen) soufflerie à gaz, 18.

Hollway (appareil à recueillir les gaz du Bessemer), 232.

Hotte de chimiste, 39. — en fer de Krause. 43.

Humidité de l'air, 312.

Hydrates, de soude, de potasse, 100.

Hydrogène (son dosage), 240, 243, 249, 250, 256, — (bioxyde de), 97.

Hyposulfite, 100, — de soude, 100, — (liqueur titrée), 106.

I

Incinération, 46.

Installation de chauffage, 274.

Iode, 100, — (liqueur titrée), 106.

Iodure de potassium, 100.

J

Jaugeage des vases gradués, 75.

Jüptner (proportion des acides aux bases dans les laitiers), 184, — (détermination du degré d'acidité des laitiers), 189, — (dosage du carbone), 117, — (écoulement rémanent dans les burettes), 83, — (dosage du manganèse), 150, — (dosage du silicium), 132, — (sa pince à tubes en caoutchouc), 69.

K

Kissling (dosage du phosphore dans l'acier), 139.

Koppmayer (dosage du soufre dans l'acier), 138.

Krause (sa hotte en fer), 43.

L

Laboratoire (installation générale), 47.

Lampes à alcool, 15, — de Berzélius, 15, — à essence de térébenthine de Sainte-Claire Deville, 18, — à ligroïne, 17.

Laitiers des hauts fourneaux (leur analyse), 188, — des hauts fourneaux (détermination directe du degré d'acidité), 189.

Lavage des précipités dans les filtrations, 37.

Lecture des instruments gradués, 77, — au miroir, 78, — au papier noir, 79.

Ledebur (dosage du manganèse), 145.

Lévigation (pour analyse des argiles), 192, 206, — (appareil de Schœne), 193.

Ligroïne (lampes à), 17.

Liqueurs titrées, 72, 103, — titrée d'acétate d'urane, 106, — titrée d'acide chlorhydrique, 104. — titrée d'acide sulfurique, 105, — titrée d'ammoniaque, 105, — titrée d'azotate d'argent, 106, — titrée de bichromate de potasse, 105, — titrée de chlorure de baryum, 106, 109, — titrée d'hyposulfite de soude, 106, — titrée d'iode, 106, — titrée de permanganate de potasse, 106, — titrée de phosphate de soude, 106, — titrée de savon (hydrotimétrique), 106, — titrée de sulfocyanure

d'ammonium, 106, — titrée de sulfure de sodium, 106, — titrée d'urane, 108, — titrées normales (leur dilatation), 89.

Liquides (influence de la température sur leur volume), 86.

Lits de fusion des hauts fourneaux (leur calcul), 184.

M

Magnésie (dosage), 181.

Manganèse (chlorure), 99, — (dosage), 145, 180, — (dosage d'après Hampe), 151, — (dosage d'après Jüptner), 150, — (dosage d'après Ledebur), 145, — (dosage d'après Meineke), 148, — (dosage d'après Schœffel et Donath), 148, — (dosage d'après Volhard), 4, 145.

Matériaux réfractaires, 192.

Matières organiques dans l'eau d'alimentation, 212.

Meineke (dosage du soufre dans le fer), 138, — (dosage du manganèse), 148.

Mer (dilatation de l'eau de), 88.

Mercure (dosage d'après Haswell), 176.

Mesure des liquides (influence de la température), 86.

Méthane (son dosage), 243, 250.

Méthodes d'analyse (erreurs dues aux), 3.

Minerais de fer (leur analyse), 156.

Mohr (sa burette et sa pince), 69.

Molybdate d'ammoniaque, 100.

Molybdène (solution), 102.

Molybdique (solution), 139.

Mortier d'acier, 62.

Mülder (tableaux des dilatations de l'eau de mer et des solutions salées), 88, — (erreurs dues à l'écoulement des burettes), 81, 90.

Munke (dilatation de l'eau de mer), 88.

N

Nickel (dosage), 182.

Nitrate d'ammoniaque, 100, — de potasse, 101.

O

Opérations d'analyse volumétrique, 71.

Organiques (substances), 161, 212.

Orsat (son appareil à analyser les gaz), 257.

Oudemans-Haswell (dosage du fer), 174.

Oxalate d'ammoniaque, 101, — de potasse, 101.

Oxalique (acide, sa dilatation), 89.

Oxydations, 72.

Oxyde d'antimoine, 101, — de baryum, 97, — de carbone dans les gaz, 240, 242, 247, 248, 256, 258, 266, 270, — de chrome (dosage), 172, — de cuivre, 101, — de plomb, 102, — de zinc, 101.

Oxygène inclus dans l'acier, 141, — (son dosage dans les gaz), 242, 247, 256, 258, 266, 269.

P

Papiers à filtrer, 31, — lavés à l'acide chlorhydrique, 32, — lavés à l'acide fluorhydrique, 32, — suédois, 32, — réactifs, 65.

Permanganate de potasse, 101, — de potasse (liqueur titrée), 106.

Perrot (son four à gaz), 24.

Pertes de chaleur dans les installations de chauffage, 275.

Pesées, 48, — leur précision, 55, — manière d'opérer, 53, — ramenées au vide, 55.

Peterson (dosage du chrome), 155.

Pettenkofer (dosage de l'acide carbonique dans les minerais), 160, — (dosage de l'acide carbonique dans l'eau), 213.

Phénolphtaléïne, 65, 182.

Phosphate de soude, 101, — de soude (liqueur titrée), 106.

Phosphore (son dosage), 139, 216, — (son dosage d'après Finkener), 140, — (son dosage d'après Haswell), 140, — (son dosage d'après Kissling), 139, — (son dosage d'après Wagner), 139.

Phosphorique (acide anhydre), 96, — (acide vitreux), 96.

Picnomètre (poids spécifique), 61.

Pigments colorés pour réactions, 65.

Pinces à tubes, 69, — de Jüptner, 69, — de Mohr, 69.

Pipettes, 68.

Pissettes, 59.

Pittacalle (réactif coloré extrait du goudron), 65.

Platine (fils, vases, nettoyage, etc.), 60.

Plomb (dosage d'après Haswell), 175.

Poids atomiques des corps élémentaires (tableaux), 305, — spécifiques, 61, — (leur vérification), 58.

Pompe d'Arzberger pour filtrer, 33, — de Bunsen, 35.

Ponce potassique, 101.

Potasse (dosage), 170, — (bichromate de), 97, — (bichromate) liqueur titrée, 105, — (carbonate double de soude et), 98, — (chlorate), 98, — (hydratée), 100, — (nitrate), 101, — (oxalate), 101, — permanganate), 101, — (sulfate neutre), 102, — (sulfate acide), 103.

Potassium (cyanure de), 99, — (iodure), 100.

Précipitation, 72.

Précipités chimiques (leur lavage), 37.

Précision des pesées, 55.

Prinsep (ses alliages fusibles pour hautes températures), 309.

Prises d'essais (précautions à prendre), 62.

Produits réfractaires, 192.

Prussiates (voy. *ferro* et *ferricyanures*).

Psychromètre (Tables usuelles), 310.

Pyrogallique (acide), 96.

R

Rammelsberg (sa burette), 70.

Réactifs, 95.

Réactions chimiques, 63.

Réduction (attaque par), 14.

Réfractaires (matériaux), 192, — matériaux (détermination du degré, d'après Bischof), 208.

Régale (eau), 100.

Reischauer (sa burette à soupape), 71.

Résidu fixe de l'eau d'alimentation des chaudières, 212.

Rosetti (densité de l'eau à diverses températures), 88.

S

Salicylate de soude, 102.

Salpêtre, 101.

Saturation, 72.

Sauer (dosage du soufre dans les combustibles, 216.

Savon (liqueur titrée ou hydrotimétrique), 106.

Schlemmage (voyez *lévigation*).

Schmiedhammer (son aspirateur à gaz), 233.

Schneider (dosage du tungstène), 152.

Schœffel et Donath (dosage du manganèse), 148.

Schœne (appareil de lévigation), 193.

Schrötter (son exsiccateur), 30.

Schultze (appareil de lévigation des terres), 193, — (dilatation des liqueurs titrées), 89.

Schwackhœfer (son appareil à analyser les gaz), 259, — (son aspirateur à gaz), 230, — (son calorimètre), 222.

Scories (leur dosage dans la fonte, d'après Eggertz), 155.

Séeger (analyse rationnelle des argiles), 207.

Sel ammoniac, 98, — marin (dilatation de sa solution), 89, — d'oseille, 102, — de seignette, 102.

Shimer et Drown (dosage du silicium), 134, — (dosage du soufre), 136, — (dosage du titane), 154.

Sesqui-carbonate d'ammoniaque, 102.

Silicates (examen des laitiers des hauts fourneaux), 188.

Silice (son dosage dans les minerais), 162.

Silicium (son dosage dans le fer et l'acier), 132, — (comparaison des différentes méthodes de dosage), 135, — (dosage d'après Drown et Shimer), 134, — (dosage d'après Jüptner), 132.

Sodium (sulfure), 103.

Solubilité des récipients en verre, 4.

Solution de molybdène, 102, — molybdique, 139, — de plomb, 102, — de sel marin (dilatation), 89.

Soude (acétate), 95, — (bicarbonate), 97, — (carbonate), 98, — (dosage), 170, — (hydrate), 100, — (hypochlorite), 100, — (hyposulfite), 100, — (hyposulfite, liqueur titrée), 106.

Soude (phosphate), 100, — (phosphate, liqueur titrée), 106, — (salicylate), 102, — (solution normale, sa dilatation), 89.

Souffleries à gaz, 18.

Soufre (dosage d'après Classen et Sauer, 136, — (dosage dans les combustibles), 215, — (dosage d'après Drown et Shimer), 136, — (dosage d'après Elliot), 138, — (dosage dans le fer et l'acier), 136, — (dosage d'après Frésénius), 136, — (dosage d'après Gintl), 138, — (dosage d'après Koppmayer), 138, — (dosage d'après Meineke), 138, — (dosage d'après Sauer), 216, — (dosage d'après Wiborgh), 345.

Stead (sa méthode colorimétrique pour dosage du carbone), 130, — (son appareil pour analyse des gaz), 237.

Strontiane (chaux et dosage), 180.

Substances organiques dans les minerais et dans les eaux, 161, 212.

Sulfate de cuivre, 102, — ferreux, 102, — de potasse (acide), 103, — de potasse (neutre), 102, — de zinc, 102.

Sulfocyanure d'ammonium, 103, — d'ammonium (liqueur titrée), 106, — de potassium, 103.

Sulfure d'ammonium, 103, — de baryum, 103, — de sodium, 103, — de sodium (liqueur titrée), 106.

Sulfurique (acide), 96, — (acide concentré), 85, — (acide) dilatation, 89, — (acide) liqueur titrée, 105, — (acide) dosage d'après Wildenstein, 183.

T

Tartrique (acide), 96.

Terquem (son brûleur), 18.

Térébenthine (lampe à essence de Sainte-Claire Deville), 18.

Tieftrunk (Dr E.), teneur en goudron des gaz, 235.

Titane (dosage d'après Drown et Shimer), 154.

Titanique (acide), 161.

Titrage des liqueurs, 107.

Titrées (liqueurs), 103.

Tournesol, papier et teinture, 65, 66.

Transformation de la composition en volume d'un mélange de gaz en sa composition en poids, 274.

Trépied, 42.

Triangles d'argile, 60.

Tungstène (dosage par Schneider), 152.

U

Ullgreen (dosage du carbone dans le fer), 113, — (méthode pour la dissolution du fer), 117.

Urane (dosage), 174, — (liqueur titrée), 108, — (liqueur titrée acétate), 106.

V

Vapeur d'eau contenue dans un mètre cube d'air saturé, 312.

Vases à mesurer (jaugés), 68, — à mesurer (calibrage), 76, — à mesurer (écoulement variable suivant la température), 81, — à mesurer (écoulement rémanent), 83. — à mesurer (degré d'erreur admissible), 77, — à mesurer (degré d'exactitude), 75.

Volhard (dosage de l'argent), 165, 176. — (dosage du cuivre), 179, — (dosage du manganèse), 4, 145.

Volumétrie (opérations d'analyse), 71.

Violette bleue (pigment), 65.

W

Wagner (dosage du phosphore dans le fer), 139.

Wiborgh (dosage du carbone), 127, — (dosage du soufre), 345.

Wildenstein (dosage de l'acide sulfurique), 183, — (dosage de la baryte), 172.

Winkler (appareil pour analyser les gaz), 253.

Z

Zinc (dosage) d'après Balling, 182, — (granulé), 103, — (oxyde), 101, — (sulfate), 102.

ERRATA.

Page 76, ligne 22. — Au lieu de *Gawaloski* lire *Gawalowski.*

Page 101, ligne 15. — Au lieu de HNa^2PO^4 lire HNa^2PhO^4.

Page 139, ligne 18. — Au lieu de *Kessling* lire *Kissling.*

Page 153, ligne 1. — Au lieu de *des analyses* lire *des essais.*

Page 175. — Il a été omis d'indiquer que la méthode décrite est celle de Margueritte.

Page 214, ligne 2. — Au lieu de *page* 170 lire *page* 175.

Page 221, dernière ligne. — Au lieu de *Gomelin* lire *Gmelin.*

Page 284. — Le pied anglais = $0^m,3047$. Le pouce = $0^m,0254$. 32° F. = 0° centigrades. 212° F. = 100° centigrades.

Page 286, dernière ligne. — On peut aussi, paraît-il, se servir du pyromètre à air de Wiborgh, dont on trouvera la description détaillée dans le *Bulletin de la Société d'Encouragement,* mars 1890, n° 51, p. 177.

Page 292. — Bilan du haut fourneau : Le quintal autrichien dont il est question dans tous les calculs vaut 56^{kg}.

TABLE DES MATIÈRES.

Pages.

Préface du Traducteur v
Préface de l'Auteur ix

INTRODUCTION

Degré d'exactitude de l'analyse chimique 1
Erreur des instruments 2
Erreur des méthodes d'analyse 3
Erreurs d'opérations 4
Erreurs personnelles 5

PREMIÈRE PARTIE.

Appareils et Opérations (rangés par ordre alphabétique) 13

DEUXIÈME PARTIE.

Réactifs (rangés par ordre alphabétique) 95

TROISIÈME PARTIE.

Méthodes spéciales 113
I. — Essais sur le fer et l'acier 113
II. — Examen des minerais et fondants 156
III. — Calculs des lits de fusion 184
IV. — Examen des laitiers des hauts fourneaux 188
V. — Produits réfractaires 192
VI. — Eau d'alimentation 211
VII. — Examen des combustibles et du graphite 214

Pages

VIII. — Analyse des gaz 226
IX. — Effet utile des installations de chauffage 274
X. — Bilan du haut fourneau 292

APPENDICE.

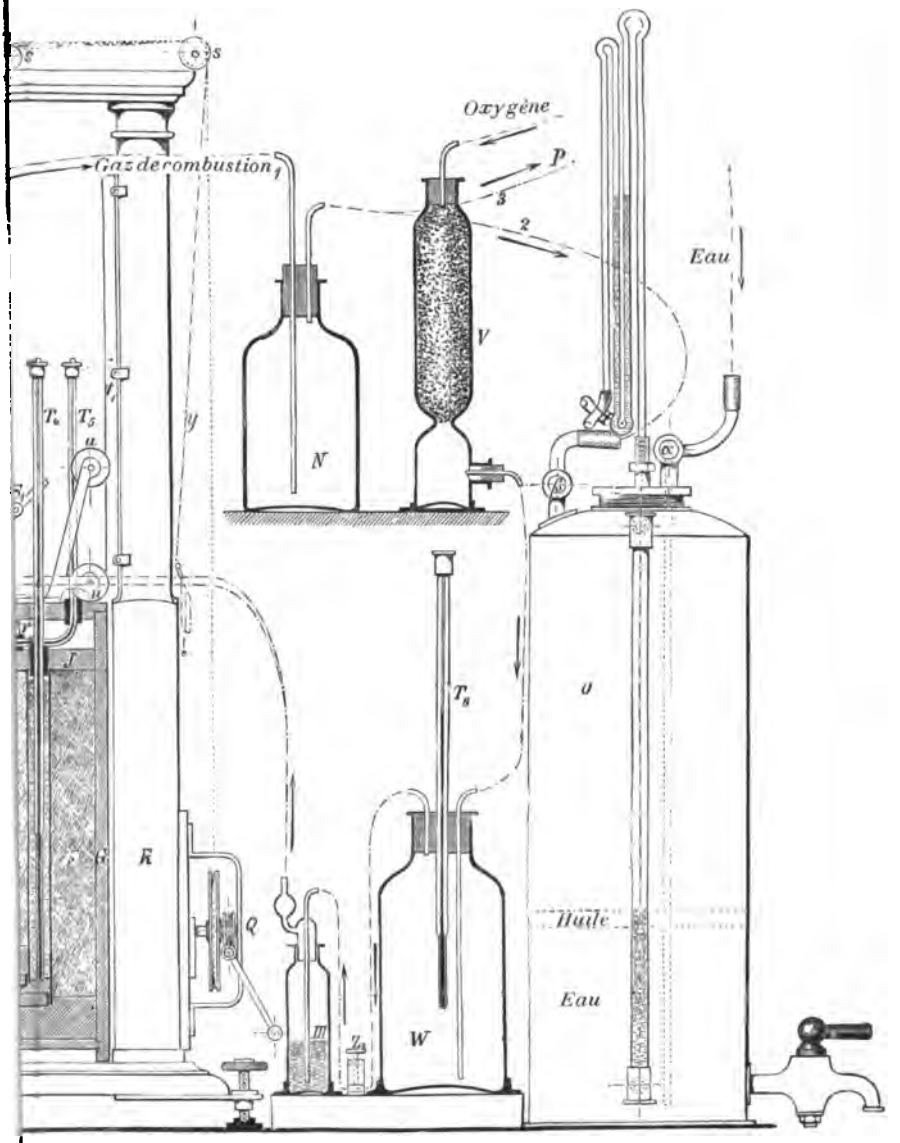
I. — Poids atomiques des corps 305
II. — Alliages de Prinsep, fusibles à hautes températures 309
III. — Tables psychrométriques 310
IV. — Quantité de vapeur d'eau contenue dans 1 mètre cube d'air saturé. 312
V. — Analyses diverses : fer, fonte, ferro-manganèse, acier Martin, acier Bessemer, nouveaux aciers, minerais de fer, de manganèse, scories, poussières entraînées, produits réfractaires, graphite, charbons, gaz de hauts fourneaux, gaz de générateurs 312
VI. — Balance de précision apériodique à lecture directe des derniers poids, par M. P. Curie 333
VII. — Dosage du soufre (méthode de Wiborgh) 345
VIII. — Détermination du pouvoir calorifique du charbon (méthode de O. Gmelin) 347
IX. — Laboratoire d'essai : Réactifs et produits divers; appareils et instruments 347

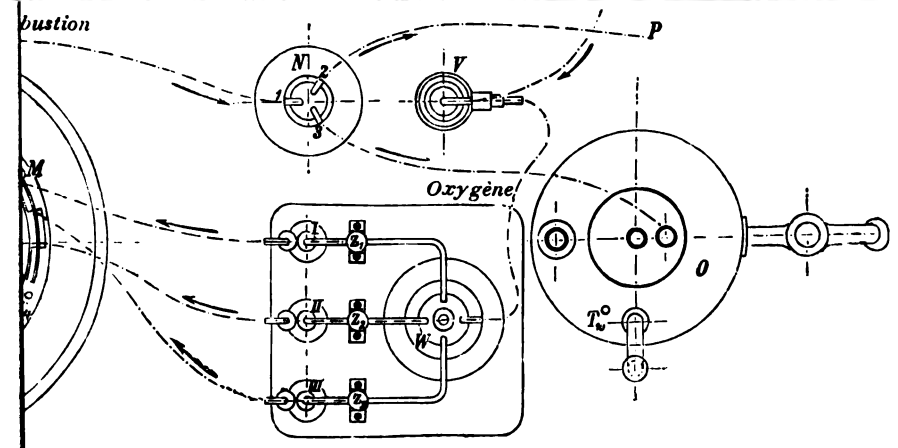
Table analytique des matières 351
Errata 358
Table des matières 359

Planche I. — Calorimètre de Schwackhœfer.
Planche II. — Grand appareil de Schwackhœfer pour l'analyse des gaz.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

Paris. — Imp. Gauthier-Villars et fils, 55, quai des Grands-Augustins


Oxygène
Gaz de combustion
P
Eau
V
N
Huile
Eau
W
K
O


bustion
P
Oxygène
O

This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.

A fine of five cents a day is incurred by retaining it beyond the specified time.

Please return promptly.

Traite pratique de chimie metallu
Cabot Science 003414286
3 2044 091 946 558